

47  
Translation

## PATENT COOPERATION TREATY

SN10/089842

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference <b>00039</b>	<b>FOR FURTHER ACTION</b>	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. <b>PCT/JP00/06984</b>	International filing date (day/month/year) <b>06 October 2000 (06.10.00)</b>	Priority date (day/month/year) <b>12 October 1999 (12.10.99)</b>
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC <b>C08L 81/02, 23/00, B32B 27/32, 27/00, C08J 5/00</b>		
Applicant	<b>TORAY INDUSTRIES, INC.</b>	

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
These annexes consist of a total of <u>2</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:
I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report
II <input type="checkbox"/> Priority
III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application
VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand <b>27 April 2001 (27.04.01)</b>	Date of completion of this report <b>12 September 2001 (12.09.2001)</b>
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

 the international application as originally filed the description:

pages \_\_\_\_\_ 1-37 \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the claims:

pages \_\_\_\_\_ 4,5,12-20 \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19)

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_ 2,3,6-11 \_\_\_\_\_, filed with the letter of 31 August 2001 (31.08.2001)

 the drawings:

pages \_\_\_\_\_ 1-5 \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the sequence listing part of the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

 the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4.  The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages \_\_\_\_\_ the claims, Nos. \_\_\_\_\_ 1 \_\_\_\_\_ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_5.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	2,3,8,9,11-20	YES
	Claims	4-7,10	NO
Inventive step (IS)	Claims	18	YES
	Claims	2-17,19,20	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	2-20	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

The subject matters of claims 4-7 and 10 do not appear to be novel, since they are described in document 3 [JP, 2-178339, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 11 July, 1990 (11.07.90), the claims, page 4, upper left column, page 4, lower right column, examples] cited in the ISR.

The subject matters of claims 2, 3, 6, 8-16, 19 and 20 do not appear to involve an inventive step in view of document 2 [JP, 5-193061, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 3 August, 1993 (03.08.93), the claims, [0014], [0020], examples] cited in the ISR. A person skilled in the art could have easily optimized the mixing ratio of the respective ingredients in the resin composition described in document 2.

The subject matter of claim 7 does not appear to involve an inventive step in view of document 2. A person skilled in the art could have easily added an inorganic filler to the resin composition described in document 2.

The subject matter of claim 17 does not appear to involve an inventive step in view of document 2. Document 2 describes the use of a modified polyolefin in an adhesive layer, and a person skilled in the art could have easily used said polyolefin in the present invention.



## PATENT COOPERATION TREATY

BEST AVAILABLE COPY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION  
(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 05 July 2001 (05.07.01)	
International application No. PCT/JP00/06984	Applicant's or agent's file reference 00039
International filing date (day/month/year) 06 October 2000 (06.10.00)	Priority date (day/month/year) 12 October 1999 (12.10.99)
Applicant MATSUOKA, Hideo et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

27 April 2001 (27.04.01)

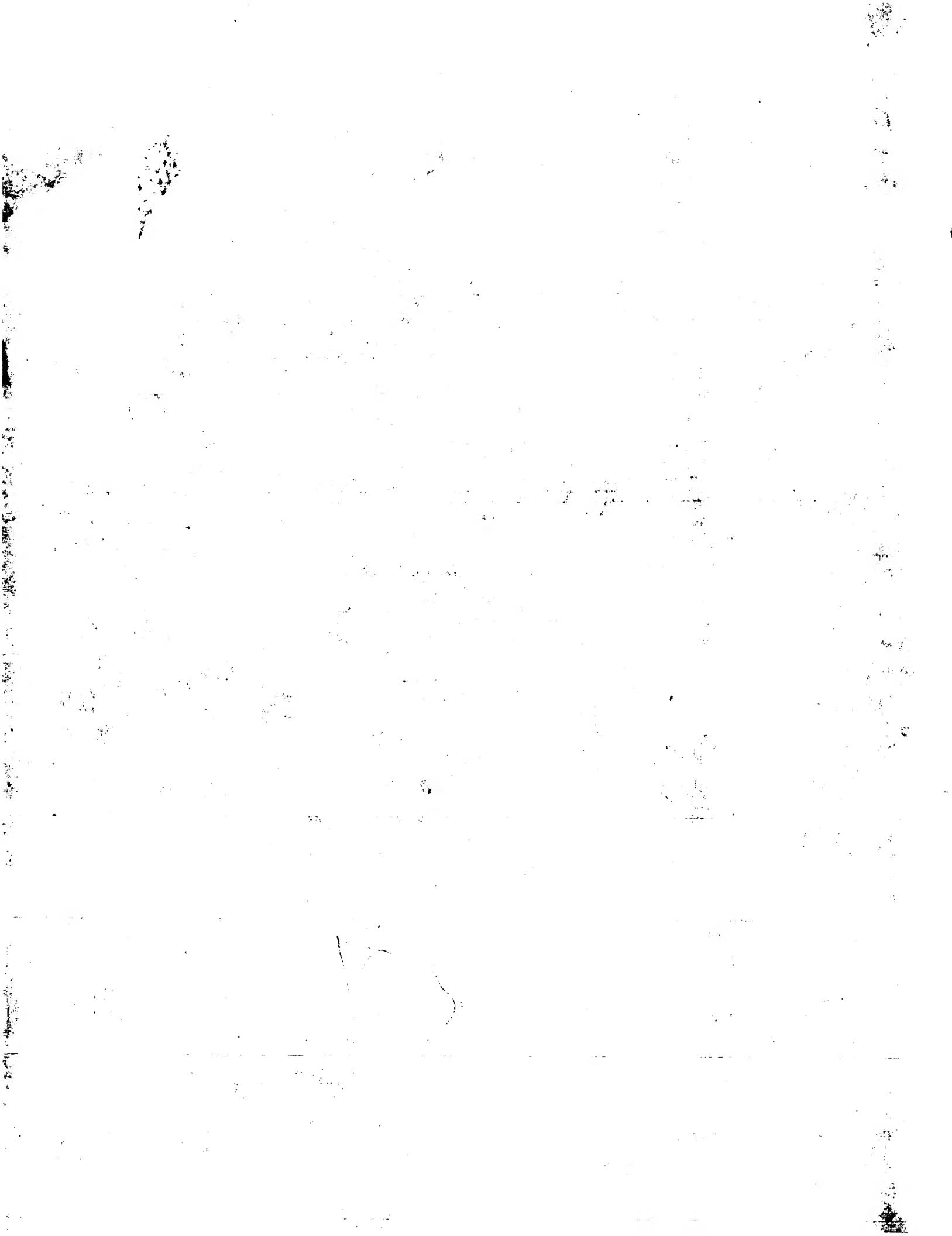
in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election  was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer H. Zhou
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38



## PATENT COOPERATION TREATY

受付

12.12.18

東レ株式会社  
大日本製糖

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

IWAMI, Tomonori  
 Intellectual Property Department  
 Toray Industries, Inc.  
 8-1, Mihama 1-chome  
 Urayasu-shi, Chiba 279-8555  
 JAPON

Date of mailing (day/month/year)  
 04 December 2000 (04.12.00)

Applicant's or agent's file reference  
 00039

## IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.  
 PCT/JP00/06984

International filing date (day/month/year)  
 06 October 2000 (06.10.00)

International publication date (day/month/year)  
 Not yet published

Priority date (day/month/year)  
 12 October 1999 (12.10.99)

Applicant

TORAY INDUSTRIES, INC. et al

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
12 Octo 1999 (12.10.99)	11/290346	JP	28 Nove 2000 (28.11.00)
17 Dece 1999 (17.12.99)	11/358848	JP	28 Nove 2000 (28.11.00)
17 Febr 2000 (17.02.00)	2000/39191	JP	28 Nove 2000 (28.11.00)

The International Bureau of WIPO  
 34, chemin des Colombettes  
 1211 Geneva 20, Switzerland

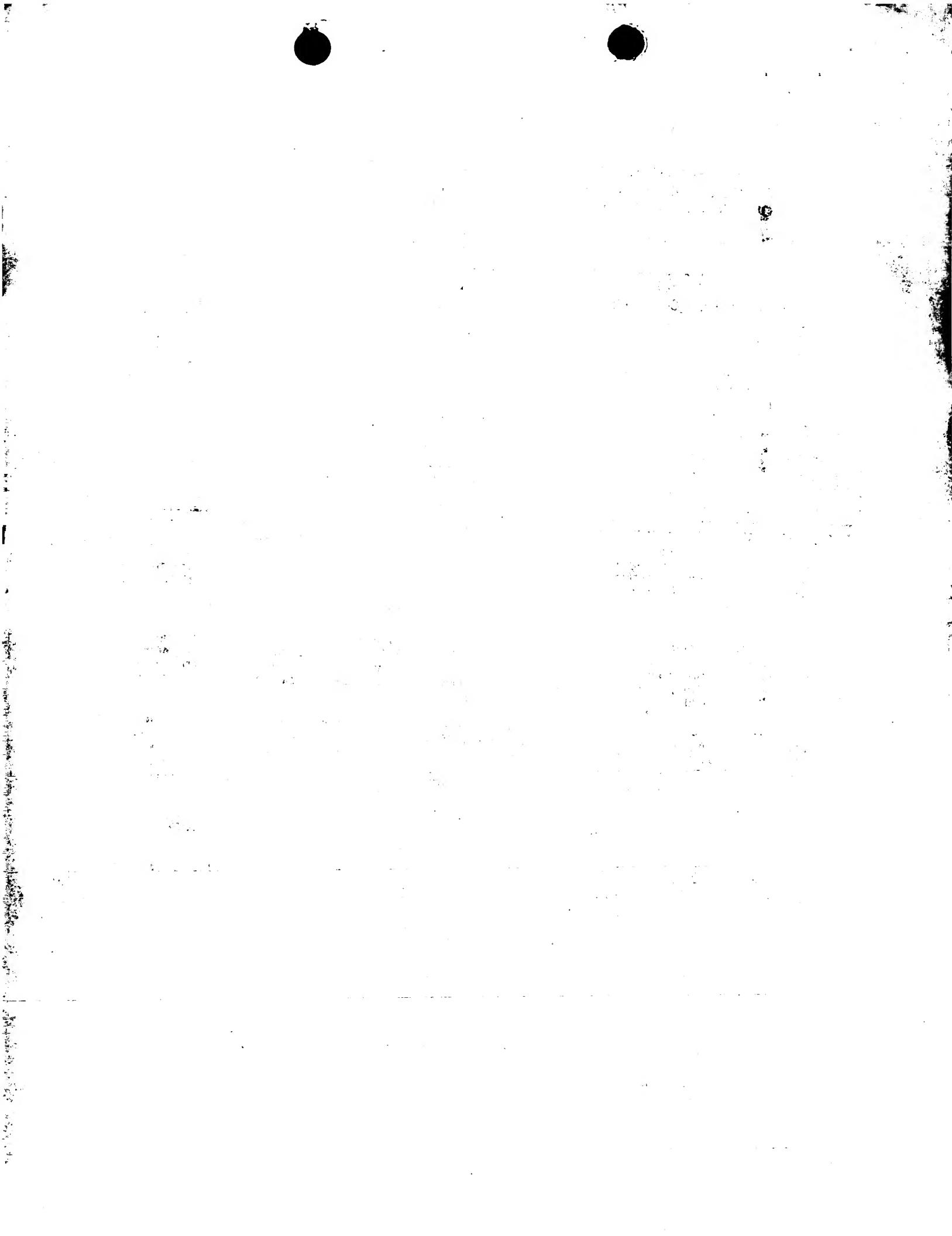
Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Marc Salzman

Telephone No. (41-22) 338.83.38

003700568



(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年4月19日 (19.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/27204 A1

- (51) 国際特許分類:  
23/00, B32B 27/32, 27/00, C08J 5/00 C08L 81/02, (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 松岡英夫  
(MATSUOKA, Hideo) [JP/JP]; 〒491-0835 愛知県  
一宮市あずら2丁目7番6号 Aichi (JP). 濱口美都繁  
(HAMAGUCHI, Mitsuhige) [JP/JP]; 〒457-0007 愛知  
県名古屋市南区駿河上2丁目5番1-102 Aichi (JP). 小林  
和彦 (KOBAYASHI, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒479-0848 愛  
知県常滑市港町3-28-24 Aichi (JP). 藤堂 昭 (TODO,  
Akira) [JP/JP]; 〒740-0021 山口県岩国市室の木町1番  
2号 Yamaguchi (JP). 神田 拓 (KODA, Taku) [JP/JP];  
〒740-0001 山口県玖珂郡和木町和木2丁目4番9号  
Yamaguchi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/06984
- (22) 国際出願日: 2000年10月6日 (06.10.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願平11/290346 1999年10月12日 (12.10.1999) JP  
特願平11/358848 1999年12月17日 (17.12.1999) JP  
特願平2000-39191 2000年2月17日 (17.02.2000) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP). 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞ヶ関3丁目2番5号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 岩見知典 (IWAMI, Tomonori); 〒279-8555 千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レ株式会社 知的財産部内 Chiba (JP).
- (81) 指定国(国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: RESIN STRUCTURE AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 樹脂構造体およびその用途

(57) Abstract: A thermoplastic resin structure characterized in that it comprises a resin composition consisting substantially of 5 to 80 vol.% polyolefin resin (a) and 95 to 20 vol.% polyphenylene sulfide resin (b) and, when examined with an electron microscope, shows separated resin phases in which the polyphenylene sulfide resin (b) constitutes a matrix phase (continuous phase) and the polyolefin resin (a) constitutes a dispersed phase. This thermoplastic resin structure gives plastic containers, tubular objects, and accessories of these which each is excellent in barrier properties, strength, durability, and moldability.

(57) 要約:

実質的に (a) ポリオレフィン樹脂 5~80 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 95~20 容量% からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂がマトリクス相(連続相)、(a) ポリオレフィン樹脂が分散相となる相構造を形成することを特徴とする熱可塑性樹脂構造体であり、この熱可塑性樹脂構造体は、バリア性、強度、耐久性、成形加工性に優れたプラスチック容器、管状体およびその付属部品を与える。

WO 01/27204 A1



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF RECEIPT OF  
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

To:

IWAMI, Tomonori  
Intellectual Property Department  
Toray Industries, Inc.  
8-1, Mihamachi 1-chome  
Urayasu-shi, Chiba 279-8555  
JAPAN

Date of mailing (day/month/year) 27 October 2000 (27.10.00)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference 00039	International application No. PCT/JP00/06984

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

TORAY INDUSTRIES, INC. et al (for all designated States except US)  
MATSUOKA, Hideo et al (for US)

International filing date	:	06 October 2000 (06.10.00)
Priority date(s) claimed	:	12 October 1999 (12.10.99) 17 December 1999 (17.12.99) 17 February 2000 (17.02.00)
Date of receipt of the record copy by the International Bureau	:	20 October 2000 (20.10.00)
List of designated Offices	:	EP :AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE National :CN,KR,US

**ATTENTION**

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- time limits for entry into the national phase
- confirmation of precautionary designations
- requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer:  Masashi HONDA
	Telephone No. (41-22) 338.83.38



**INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE**

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. It is the applicant's responsibility to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

**CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS**

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

**REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS**

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.



(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2001年4月19日 (19.04.2001)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 01/27204 A1

- (51)国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 81/02, (72)発明者; および  
23/00, B32B 27/32, 27/00, C08J 5/00 (75)発明者/出願人(米国についてのみ): 松岡英夫  
(MATSUOKA, Hideo) [JP/JP]; 〒491-0835 愛知県  
一宮市あずら2丁目7番6号 Aichi (JP). 濱口美都繁  
(HAMAGUCHI, Mitsushige) [JP/JP]; 〒457-0007 愛知  
県名古屋市南区駿河上2丁目5番1-102 Aichi (JP). 小林  
和彦 (KOBAYASHI, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒479-0848 愛  
知県常滑市港町3-28-24 Aichi (JP). 藤堂 昭 (TODO,  
Akira) [JP/JP]; 〒740-0021 山口県岩国市室の木町1番  
2号 Yamaguchi (JP). 神田 拓 (KODA, Taku) [JP/JP];  
〒740-0001 山口県玖珂郡和木町和木2丁目4番9号  
Yamaguchi (JP).
- (21)国際出願番号: PCT/JP00/06984 (22)国際出願日: 2000年10月6日 (06.10.2000)
- (25)国際出願の言語: 日本語 (26)国際公開の言語: 日本語
- (30)優先権データ:  
特願平11/290346 1999年10月12日 (12.10.1999) JP  
特願平11/358848 1999年12月17日 (17.12.1999) JP  
特願平2000-39191 2000年2月17日 (17.02.2000) JP
- (71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP). 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞ヶ関3丁目2番5号 Tokyo (JP).
- (74)代理人: 岩見知典 (IWAMI, Tomonori); 〒279-8555 千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レ株式会社 知的財産部内 Chiba (JP).
- (81)指定国(国内): CN, KR, US.
- (84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: RESIN STRUCTURE AND USE THEREOF

(54)発明の名称: 樹脂構造体およびその用途

(57) Abstract: A thermoplastic resin structure characterized in that it comprises a resin composition consisting substantially of 5 to 80 vol.% polyolefin resin (a) and 95 to 20 vol.% polyphenylene sulfide resin (b) and, when examined with an electron microscope, shows separated resin phases in which the polyphenylene sulfide resin (b) constitutes a matrix phase (continuous phase) and the polyolefin resin (a) constitutes a dispersed phase. This thermoplastic resin structure gives plastic containers, tubular objects, and accessories of these which each is excellent in barrier properties, strength, durability, and moldability.

(57)要約:

実質的に (a) ポリオレフィン樹脂5~80容量%及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂95~20容量%からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂がマトリクス相(連続相)、(a) ポリオレフィン樹脂が分散相となる相構造を形成することを特徴とする熱可塑性樹脂構造体であり、この熱可塑性樹脂構造体は、バリア性、強度、耐久性、成形加工性に優れたプラスチック容器、管状体およびその付属部品を与える。

WO 01/27204 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 樹脂構造体およびその用途

## 技術分野

本発明は、気体および／または液体の耐透過性に優れた樹脂構造体およびその用途に関するものである。特に、ポリオレフィン樹脂とポリフェニレンスルフィド樹脂（以下PPS樹脂と略す）を特定の相構造を形成させることによって得られる特異的な耐透過性、成形加工性を有する、気体および／または液体バリア部品への適用に好適な樹脂成形品およびオイル、ガソリンなどの薬液貯蔵および運搬用容器、配管類、食品用、医療用包装材や容器などへの適用に好適な樹脂構造体およびその用途に関するものである。

## 背景技術

ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂は、最も一般的なプラスチックとして日用雑貨、玩具、機械部品、電気・電子部品および自動車部品などに幅広く用いられている。しかし、近年、安全性、保存安定性、更には環境汚染防止性を確保するために内容物の漏洩防止、外気の混入防止等の目的でガスバリア性（耐透過性）が要求される樹脂製品が増加してきているが、ポリオレフィン樹脂は、薬液および気体に対する耐透過性が不十分であるために、その使用範囲を制約されることが多い状況にあり、その改善が望まれている。

このようなポリオレフィン樹脂の物性を補完するために、耐透過性に優れるポリアミド樹脂とを組み合わせた樹脂組成物および成形体が従来より提案されている。しかしながら、これらの方法では確かにポリオレフィン樹脂単体に比較し、耐透過性は向上するものの、必ずしも満足するものではなく、更なる耐透過性の向上技術が望まれている。

また、自動車の燃料タンク、オイルタンクなどの容器においては軽量性、成形加工のし易さ、デザインの自由度、取扱いの容易さなどの点から金属容器からプラスチック容器への転換が活発に検討されている。このような容器の場合、安全

性、保存安定性、更には環境汚染防止性を確保するために内容物の漏洩防止、外気の混入防止が重要である。ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン製容器は最も一般的なプラスチック容器であるが、ガソリンや特定のオイルに対するバリア性が不十分であるために自動車の燃料タンク、オイルタンクとしてそのまま用いることは困難であり、通常はバリア性の高い樹脂からなるバリア層を積層させた積層構造体の形で使用される。

このようなバリア層を形成する樹脂としてはポリアミド樹脂（たとえば特開昭58-220738号公報）を代表例として挙げることができる。しかし、最近は自動車燃料としてガソリンとアルコール類との混合物、いわゆるガスホールが用いられる機会も増加しており、このような場合、上記の従来技術で得られるプラスチック容器ではバリア性が不十分であり、更なるバリア性の向上技術が望まれている。

一方、PPS樹脂はガソリンや自動車オイルなどの薬液および水、炭酸ガスに対して極めて高いバリア性を示すことが知られており、これを用いたブロー成形中空容器や管状体（たとえば特開昭62-90216号公報、特開昭61-255832号公報、特開平3-32816号公報など）、更には、特定の共重合PPS樹脂と変性ポリオレフィンからなるバリア層を有する積層体（たとえば特開平6-190980号公報など）などが提案されている。しかし、PPS樹脂は他の樹脂との層間接着性が不十分のためポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系材料を始め他の樹脂材料との共押出やラミネート加工などが困難であったり、高価な特殊PPS樹脂を主成分として用いる必要があるために適用範囲が限定されるなどの課題があった。

本発明は、ポリオレフィン樹脂の耐透過性の向上を課題とし、更にポリオレフィン樹脂の本質的特徴である強靭性、成形加工性などの性質の低下を抑制し、薬液およびガスの耐透過性を特異的に向上させた樹脂構造体、特に気体および/または液体バリア部品への適用に好適なポリオレフィン-PPS樹脂構造体およびバリア性、成形加工性、層間接着性、強靭性に優れ、製造安定性、経済性を向上できる優れたプラスチック容器とするために好適な積層構造体を提供することを目的とする。

## 発明の開示

そこで本発明者らは上記の課題を解決すべく検討した結果、ポリオレフィン樹脂とPPS樹脂を特定量配合し、さらに必要に応じ無機充填材を配合して得られる樹脂組成物において、その樹脂相分離構造においてPPS樹脂相が構造体中で連続した相もしくは帯（層）状の相を形成するよう分散構造を制御することにより上記課題が解決されることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明は、

- (1) 実質的に(a)ポリオレフィン樹脂5～80容量%及び(b)ポリフェニレンスルフィド樹脂95～20容量%からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において(b)ポリフェニレンスルフィド樹脂がマトリクス相（連続相）、(a)ポリオレフィン樹脂が分散相となる相構造を形成することを特徴とする熱可塑性樹脂構造体、
- (2) (a)ポリオレフィン樹脂と(b)ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々55～80容量%および45～20容量%であることを特徴とする(1)記載の熱可塑性樹脂構造体、
- (3) (a)ポリオレフィン樹脂と(b)ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々60～75容量%および40～25容量%であることを特徴とする(1)記載の熱可塑性樹脂構造体、
- (4) (a)ポリオレフィン樹脂15～85容量%及び(b)ポリフェニレンスルフィド樹脂85～15容量%からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において(b)ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる相も(a)ポリオレフィン樹脂からなる相もともに実質的な連続相である相構造を形成することを特徴とする熱可塑性樹脂構造体、
- (5) (a)ポリオレフィン樹脂55～95容量%及び(b)ポリフェニレンスルフィド樹脂45～5容量%からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において(a)ポリオレフィン樹脂からなる連続相と(b)ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる帯状分散相とからなる相構造を形成することを特徴とする熱可塑性樹脂構造体、

(6) (a) ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／ $\alpha$ -オレフィン共重合体、〔(エチレン及び／又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体〕、〔(エチレン及び／又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル)のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化した共重合体〕から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の熱可塑性樹脂構造体、

(7) (a) 成分のポリオレフィン樹脂及び(b) 成分のポリフェニレンスルフィド樹脂の合計100重量部に対して(c) 無機充填材0.5～200重量部を含有することを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の熱可塑性樹脂構造体、

(8) (1)～(7)いずれか記載の熱可塑性樹脂構造体を加工して得られる薬液またはガスの搬送用あるいは貯蔵用容器、

(9) (1)～(7)いずれか記載の熱可塑性樹脂構造体を加工して得られる薬液またはガスの搬送用あるいは貯蔵用容器の付属部品、

(10) 射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形の内から選ばれる少なくとも一種の方法で成形された(1)～(7)のいずれかに記載の熱可塑性樹脂構造体の成形品、

(11) (1)～(7)いずれか記載の熱可塑性樹脂構造体がバリア層を構成していることを特徴とする積層構造体、

(12) バリア層の片面側または両面側に隣接層が構成され、該隣接層を構成する樹脂層がバリア層を構成する熱可塑性樹脂構造体とは異なる熱可塑性樹脂層からなることを特徴とする(11)に記載の積層構造体、

(13) 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、A B S樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする(12)に記載の積層構造体、

(14) 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂から選ばれた少なくとも一種の樹脂であることを特徴とする(12)に記載の積層構造体、

(15) 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、メルトフローレートが0.01～30g／10分であり、かつ密度が0.90～0.97g/cm<sup>3</sup>であるエチレン単独重合体および／またはエチレン・α-オレフィン共重合体であることを特徴とする(12)に記載の積層構造体、

(16) バリア層と隣接層との間に接着層が構成されることを特徴とする(12)に記載の積層構造体、

(17) 接着層が、結晶化度が50%以下であって、グラフトされた不飽和カルボン酸またはその誘導体を0.01～10重量%含む変性ポリオレフィンであることを特徴とする(16)に記載の積層構造体、

(18) 接着層が、結晶化度が50%以下であって、グラフト化処理により不飽和カルボン酸またはその誘導体を0.01～10重量%含む変性ポリオレフィン99～60重量部、および粘着付与剤1～40重量部を含むことを特徴とする(17)に記載の積層構造体、

(19) 共押出成形法で成形されたことを特徴とする(11)～(18)のいずれかに記載の積層構造体、

(20) 共押出成形法を用いて多層チューブまたは多層ブロー中空成形体に成形されたことを特徴とする(11)～(19)のいずれかに記載の積層構造体、を提供するものである。

#### 図面の簡単な説明

第1図はPPS樹脂成分(PPS)が連続相を形成し、ポリオレフィン樹脂成分(PO)が分散相を形成する樹脂構造体の相構造モデル図である。

第2図はPPS樹脂成分とポリオレフィン樹脂成分が共に実質的な連続相を形成する樹脂構造体の相構造例モデル図である。

第3図はポリオレフィン樹脂成分が連続相を形成し、PPS樹脂成分が多数の薄い2次元的に重なった帯(層)状として分散相を形成する樹脂構造体の相構造モデル図である。

第4図は実施例8で得られた樹脂構造体の相構造を示す電子顕微鏡写真であり、黒く染まっている部分がポリオレフィン樹脂成分である。

第5図は比較例1で得られた樹脂構造体の相構造を示す電子顕微鏡写真であり、黒く染まっている部分がポリオレフィン樹脂成分である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を説明する。本発明において「重量」とは「質量」を意味する。

本発明で用いられる(a)ポリオレフィン樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブテン、イソプレン、ペンテンなどのオレフィン類を重合または共重合して得られる熱可塑性樹脂である。具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリ1-ブテン、ポリ1-ペンテン、ポリメチルペンテンなどの単独重合体、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体、ビニルアルコールエステル単独重合体、ビニルアルコールエステル単独重合体の少なくとも一部を加水分解して得られる重合体、

[(エチレン及び/又はプロピレン)とビニルアルコールエステルとの共重合体の少なくとも一部を加水分解して得られる重合体]、[(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体]、[(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化した共重合体]、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのブロック共重合体、及び、そのブロック共重合体の水素化物などが用いられる。

なかでも、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体、[(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体]、[(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化した共重合体]が好ましく、特に、低、中および高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が好ましい。

かかるポリプロピレンとしては、特に制限はなく、アイソタクティック、アタクティック、シンジオタクティックなどいずれも使用することができる。またホ

モポリマー以外にプロピレン成分を70重量%以上含む他のオレフィン成分とのブロック、またはランダム共重合体を使用することもできる。

また、ここでいうエチレン／ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、エチレンと炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンの少なくとも1種以上との共重合体であり、上記の炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的にはプロピレン、1-ブテン、1-ペントン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペニタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペントン、3-エチル-1-ペントン、4-メチル-1-ペントン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペントン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンおよびこれらの組み合わせが挙げられる。これら $\alpha$ -オレフィンの中でも、炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィンを用いた共重合体が機械強度の向上の点から好ましい。このエチレン／ $\alpha$ -オレフィン系共重合体は、 $\alpha$ -オレフィン含量が好ましくは1～30モル%、より好ましくは2～25モル%、さらに好ましくは3～20モル%である。

更に1,4-ヘキサジエン、ジシクロペニタジエン、2,5-ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-エチル-2,5-ノルボルナジエン、5-(1'-プロペニル)-2-ノルボルネンなどの非共役ジエンの少なくとも1種が共重合されていてもよい。

また、[(エチレン及び／又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体]において用いられる不飽和カルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸のいずれかあるいはその混合物であり、不飽和カルボン酸エステルとしてはこれら不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシリエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、ノニルエステル、デシルエステル等、あるいはこれらの混合物が挙げられるが、特にエチレンとメタクリル酸と

の共重合体、エチレン、メタクリル酸及びアクリル酸エステルとの共重合体が好ましい。

本発明の（a）ポリオレフィン樹脂のメルトフローレート（以下MFRと略す：ASTM D 1238）は0.01～70g／10分であることが好ましく、さらに好ましくは0.03～60g／10分である。MFRが0.01g／10分未満の場合は流動性が悪く、70g／10分を超える場合は衝撃強度が低くなるため好ましくない。また、上記MFRを好ましく有するポリオレフィン樹脂は、重合されたポリオレフィン樹脂を有機過酸化物とともに加熱分解し調製したものであっても差し支えない。

本発明で用いられる（a）ポリオレフィン樹脂の製造方法については特に制限はなく、ラジカル重合、チーグラー・ナッタ触媒を用いた配位重合、アニオン重合、メタロセン触媒を用いた配位重合などいずれの方法でも用いることができる。

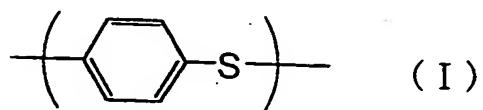
また、本発明において、（a）ポリオレフィン樹脂は、不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれる少なくとも1種類の化合物で変性して用いることが好ましい。変性したポリオレフィン樹脂を用いると、相溶性が向上し、得られる樹脂組成物の相分離構造の制御性が向上し、その結果優れた耐透過性を発現するという特長を示し、好ましい態様の一つである。

変性剤として使用される不飽和カルボン酸またはその誘導体の例を挙げると、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸およびこれらカルボン酸の金属塩、マレイン酸水素メチル、イタコン酸水素メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸アミノエチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビシクロ-(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸、エンドビシクロ-(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物、マレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、アクリル酸グリシル、メタクリル酸グリシ

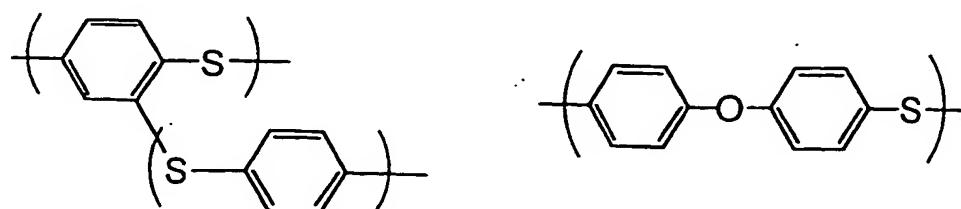
ジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジル、および5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸などである。これらの中では、不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸や無水マレイン酸が好適である。

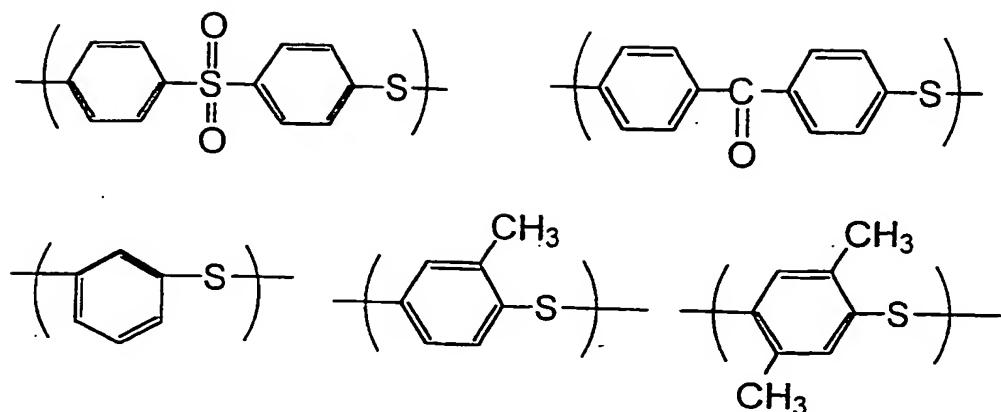
これらの不飽和カルボン酸またはその誘導体成分をポリオレフィン樹脂に導入する方法は特に制限なく、予め主成分であるオレフィン化合物と不飽和カルボン酸またはその誘導体化合物を共重合せしめたり、未変性ポリオレフィン樹脂に不飽和カルボン酸またはその誘導体化合物をラジカル開始剤を用いてグラフト化処理を行って導入するなどの方法を用いることができる。不飽和カルボン酸またはその誘導体成分の導入量は変性ポリオレフィン中のオレフィンモノマ全体に対して好ましくは0.001~40モル%、より好ましくは0.01~35モル%の範囲内であることが適当である。

本発明で用いられる(b)PPS樹脂は、下記構造式(I)で示される繰り返し単位を有する重合体であり、



耐熱性の観点からは上記構造式で示される繰り返し単位を含む重合体を70モル%以上、更には90モル%以上含む重合体が好ましい。またPPS樹脂はその繰り返し単位の30モル%未満程度が、下記の構造を有する繰り返し単位等で構成されていてもよい。





かかる構造を一部有するP P S重合体は、融点が低くなるため、本発明の積層構造体においてバリア層以外に用いられる熱可塑性樹脂の融点が低い場合には成形性の点で有利となる。

本発明で用いられるP P S樹脂の溶融粘度は、溶融混練が可能であれば特に制限はないが、通常50～20000 poise (320℃、剪断速度1000 s<sup>-1</sup>) のものが使用され、100～5000 poiseの範囲がより好ましい。

かかるP P S樹脂は通常公知の方法即ち特公昭45-3368号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法或は特公昭52-12240号公報や特開昭61-7332号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法などによって製造できる。本発明において上記の様に得られたP P S樹脂を空気中加熱による架橋／高分子量化、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶媒、熱水、酸水溶液などによる洗浄、酸無水物、アミン、イソシアネート、官能基含有ジスルフィド化合物などの官能基含有化合物による活性化など種々の処理を施した上で使用することももちろん可能である。

P P S樹脂の加熱による架橋／高分子量化する場合の具体的方法としては、空気、酸素などの酸化性ガス雰囲気下あるいは前記酸化性ガスと窒素、アルゴンなどの不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で、加熱容器中で所定の温度において希望する溶融粘度が得られるまで加熱を行う方法が例示できる。加熱処理温度は通常、170～280℃が選択され、好ましくは200～270℃である。また、加熱処理時間は通常0.5～100時間が選択され、好ましくは2～50時間であるが、この両者をコントロールすることにより目標とする粘度レベルを得ることが

できる。加熱処理の装置は通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理ためには回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

P P S樹脂を窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で熱処理する場合の具体的方法としては、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で、加熱処理温度150～280℃、好ましくは200～270℃、加熱時間は0.5～100時間、好ましくは2～50時間加熱処理する方法が例示できる。加熱処理の装置は、通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理するためには回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

本発明で用いられるP P S樹脂は脱イオン処理を施されたP P S樹脂であることが好ましい。かかる脱イオン処理の具体的方法としては酸水溶液洗浄処理、熱水洗浄処理および有機溶媒洗浄処理などが例示でき、これらの処理は2種以上 の方法を組み合わせて用いても良い。

P P S樹脂を有機溶媒で洗浄する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、洗浄に用いる有機溶媒としては、P P S樹脂を分解する作用などを有しないものであれば特に制限はないが、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホンなどのスルホキシド、スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコールなどのアルコール、フェノール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などがあげられる。これらの有機溶媒のなかでN-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミド、クロロホルムなどの使用が好ましい。また、これらの有機溶媒は、1種類または2種類以上を混合して使用

される。有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。有機溶媒でPPS樹脂を洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温～300℃程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなるほど洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温～150℃の洗浄温度で十分効果が得られる。また有機溶媒洗浄を施されたPPS樹脂は残留している有機溶媒を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。

PPS樹脂を热水で洗浄処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち热水洗浄によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。热水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のPPS樹脂を投入し、常圧で或いは圧力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。PPS樹脂と水との割合は、水の多いほうが好ましいが、通常、水1リットルに対し、PPS樹脂200g以下の浴比が選択される。

PPS樹脂を酸処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、酸または酸の水溶液にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。用いられる酸はPPS樹脂を分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの脂肪族飽和モノカルボン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸などのハロ置換脂肪族飽和カルボン酸、アクリル酸、クロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸、安息香酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸などのジカルボン酸、硫酸、リン酸、塩酸、炭酸、珪酸などの無機酸性化合物などがあげられる。中でも酢酸、塩酸がより好ましく用いられる。酸処理を施されたPPS樹脂は残留している酸または塩などを除去するために、水または温水で数回洗浄することが好ましい。また洗浄に用いる水は、酸処理によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。

本発明においては、(a) 成分のポリオレフィン樹脂と(b) 成分のPPS樹脂の相溶性の向上を目的として従来公知の相溶化剤を配合することもできる。こ

これら相溶化剤の具体的な例としては、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、水酸基、メルカプト基、ウレイド基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するアルコキシシランなどの有機シラン化合物、エチレン、プロピレンなどの $\alpha$ -オレフィンとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、これらのエステル、無水物、ハロゲン化物、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛などとの塩などの誘導体から選ばれた少なくとも1種の化合物とのランダム、ブロック、グラフト共重合体などの変性ポリオレフィン類、 $\alpha$ -オレフィンおよび $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合体などのエポキシ基含有オレフィン系共重合体および多官能エポキシ化合物などが挙げられ、これらは2種以上同時に使用することもできる。

本発明で言う熱可塑性樹脂構造体とは、(1) PPS樹脂成分が連続相(マトリックス相)を形成し、ポリオレフィン樹脂成分が分散相を形成する相構造(例えば海島構造)、(2) PPS樹脂成分とポリオレフィン樹脂成分が共に実質的な連続相を形成する相構造(例えば海海構造)、または(3) ポリオレフィン樹脂成分が連続相を形成し、PPS樹脂成分が多数の薄い2次元的に重なった帯(層)状として分散相を形成する相構造(ラミナー構造)を一部もしくは全部に有する構造体である。構造体の形状については特に制限はない。また、構造体の種々の場所で上記相構造(1)、(2)または(3)が共存したり、複数回出現したりする場合もある。この相構造(1)、(2)または(3)は、走査型および透過型電子顕微鏡を用いて観察し、確認する。

本発明の熱可塑性樹脂構造体における(a)成分のポリオレフィン樹脂および(b)成分のPPS樹脂の配合割合は、PPS樹脂成分が連続相(マトリックス相)を形成し、ポリオレフィン樹脂成分が分散相を形成する相構造(例えば海島構造、第1図)の場合には、ポリオレフィン樹脂5~80容量%、PPS樹脂95~20容量%である。好ましくは、ポリオレフィン樹脂55~80容量%、PPS樹脂45~20容量%である。このようなPPS樹脂成分が少量成分である場合、例えばポリオレフィン樹脂/PPS樹脂の溶融粘度比を適切に制御することによってPPS樹脂が連続相をとる相構造を形成することができる。この相構

造の成形体は、吸水時特性および耐透過性のバランスに優れ、積層構造体のバリア層では、強靭性、層間接着性、バリア性および経済性のバランスが優れたものであり特に好ましい。更には、両成分配合比がポリオレフィン樹脂 60～75容量%、PPS樹脂 40～25容量%であることが好ましい。(a) 成分のポリオレフィン樹脂が 80容量%を超えると、本発明の樹脂成形体の特徴である PPS樹脂成分が連続相を形成することが困難となり、本発明の目的を達成することができない。また、(a) 成分のポリオレフィン樹脂が 5容量%未満になると樹脂成形体の韌性低下および積層構造体の層間接着性の低下をきたすので好ましくない。

PPS樹脂成分とポリオレフィン樹脂成分が共に実質的な連続相（マトリックス相）を形成する相構造（例えば海海構造、第2図）を得る場合は、ポリオレフィン樹脂 15～85容量%、PPS樹脂 85～15容量%の組成範囲において、ポリオレフィン樹脂およびPPS樹脂の溶融粘度および相溶性を制御することが重要である。この相分離構造を具現化する上で、ポリオレフィン樹脂 30～70容量%、PPS樹脂 70～30容量%の組成が好ましく、ポリオレフィン樹脂 35～65容量%、PPS樹脂 65～35容量%が更に好ましい。(a) 成分のポリオレフィン樹脂が 85容量%を超える場合、PPS樹脂成分が実質的な連続相を形成することが困難となり、本発明の目的を達成する構造体を得ることができない。

次に、ポリオレフィン樹脂成分が連続相（マトリックス相）を形成し、PPS樹脂成分が多数の薄い2次元的に重なった帶（層）状として分散相（ラミナー構造、第3図）を形成する相構造を得る場合には、ポリオレフィン樹脂 55～95容量%、PPS樹脂 45～5容量%である。好ましくはポリオレフィン樹脂 60～90容量%、PPS樹脂 40～10容量%、更に好ましくはポリオレフィン樹脂 65～85容量%、PPS樹脂 35～15容量%である。(a) 成分のポリオレフィン樹脂が 95容量%を超えると、PPS樹脂成分の帶状分散相を十分な長さ、量とすることが困難となり、本発明の目的を達成することができない。また、(a) 成分のポリオレフィン樹脂が 55容量%未満になると PPS樹脂成分が帶状分散相を形成することが困難となる。

帯状分散相を形成する P P S 樹脂成分の L / T (長さ / 厚み) は、 3 0 以上であることが好ましい。より好ましくは L / T は 1 0 0 以上、特に好ましくは L / T は 1 5 0 以上である。L / T が 3 0 以下である場合、目的のバリア性を達成する構造体を得ることができない。また、L / T の上限については特に制限はないが工業的に  $1 \times 10^6$  以下が実用的である。

本発明に用いることができる (c) 無機充填材としては、特に限定されるものではないが、纖維状、板状、粉末状、粒状などの充填剤を使用することができる。具体的には例えば、ガラス纖維、P A N 系やピッチ系の炭素纖維、ステンレス纖維、アルミニウム纖維や黄銅纖維などの金属纖維、芳香族ポリアミド纖維などの有機纖維、石膏纖維、セラミック纖維、アスベスト纖維、ジルコニア纖維、アルミナ纖維、シリカ纖維、酸化チタン纖維、炭化ケイ素纖維、ロックウール、チタン酸カリウムウィスカー、チタン酸バリウムウィスカー、ほう酸アルミニウムウィスカー、窒化ケイ素ウィスカーなどの纖維状、ウィスカー状充填剤、マイカ、タルク、カオリン、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、ワラステナイト、酸化チタン、酸化亜鉛、ポリリン酸カルシウム、グラファイトなどの粉状、粒状あるいは板状の充填剤が挙げられる。上記充填剤中、ガラス纖維および導電性が必要な場合には P A N 系の炭素纖維が好ましく使用される。ガラス纖維の種類は、一般に樹脂の強化用に用いるものなら特に限定はなく、例えば長纖維タイプや短纖維タイプのショップドストランド、ミルドファイバーなどから選択して用いることができる。上記の充填剤は 2 種以上を併用して使用することもできる。なお、本発明に使用する上記の充填剤はその表面を公知のカップリング剤（例えば、シリコン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤など）、その他の表面処理剤で処理して用いることもでき、ガラス纖維はエチレン／酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるいは集束されていてもよい。

上記の無機充填剤の含有量は、(a) ポリオレフィン樹脂および (b) P P S 樹脂の合計量 1 0 0 重量部に対し、0.5 ~ 2 0 0 重量部であることが好ましい。より好ましくは 5 ~ 2 0 0 重量部、特に好ましくは 1 0 ~ 1 5 0 重量部である。

本発明で言う積層構造体は複数種の樹脂が積層された構造体であって、上記特定の相構造を有する熱可塑性樹脂構造体が少なくとも1層（以下（イ）バリア層という）に構成され、また別な組成もしくは相構造を有する本発明の熱可塑性樹脂構造体（該層もバリア層である。）または該バリア層の少なくとも一面側に該バリア層とは異なった樹脂層（以下（ロ）隣接層という）が構成された構造体である。また、本発明の積層構造体の好ましい態様においては、（イ）バリア層と（ロ）隣接層との接着力を向上する目的で該両層の間に、該両層に密着性を有し、かつ、共押出性を有する樹脂層（以下（ハ）接着層という）が適宜構成された積層体である。具体的には、例えば（イ）層／（ロ）層の2種2層構造、（ロ）層／（イ）層／（ロ）層の2種3層構造、（ロ）層／（ハ）層／（イ）層の3種3層構造、（ロ）層／（ハ）層／（イ）層／（ロ）層の3種4層構造、（ロ）層／（ハ）層／（イ）層／（ハ）層／（ロ）層の3種5層構造などの積層構造が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明において（ロ）隣接層を構成する樹脂は、本発明の要件とは異なる相構造または組成を有する熱可塑性樹脂で構成される。該熱可塑性樹脂の種類には特に制限はなく、積層構造体の使用目的に応じて適宜選択することができる。その具体例としては、飽和ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、A B S樹脂、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマなどが挙げられ、これらは2種以上の混合物として使用しても良い。中でも、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂およびA B S樹脂がより好ましく用いられる。

好ましいポリオレフィン樹脂としては、例えば前述の（a）成分であるポリオレフィン樹脂と同様であるが、中でも低、中および高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／ $\alpha$ -オレフィン共重合体、ポリ-4-メチルペンテン-1、塩素化ポリエチレンおよび塩素化ポリプロピレンなどが好ましく、更にメルトフ

ローレートが0.01～30g／10分でありそして密度が0.90～0.97g/cm<sup>3</sup>であるエチレン単独重合体および／またはエチレン・α-オレフィン共重合体が特に好ましく用いられる。

好ましい熱可塑性ポリエステルとしては、例えばテレフタル酸などのジカルボン酸と脂肪族ジオールとから得られるポリエステルをいう。テレフタル酸以外のジカルボン酸としては、アゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸、デカンジカルボン酸などの炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、またはシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などが挙げられ、これらは単独であっても混合物であっても良い。脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびヘキサメチレングリコールなどが挙げられる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどが挙げられるが、中でも適度な機械的強度を有するポリブチレンテレフタレート、またはテレフタル酸を60モル%以上、好ましくは70モル%以上とドデカンジカルボン酸および／またはイソフタル酸を含有するジカルボン酸成分と1,4-ブタンジオール成分からなる共重合ポリエステルが特に好ましく使用される。

これら熱可塑性ポリエステル樹脂の重合度には特に制限無いが、好ましく使用されるポリブチレンテレフタレートおよび共重合ポリエステルの場合、0.5%オルトクロロフェノール溶液を25℃で測定した固有粘度が0.5～2.5の範囲、特に0.8～2.0の範囲のものが好ましい。また、ポリエチレンテレフタレートの場合、0.5%オルトクロロフェノール溶液を25℃で測定した固有粘度が0.54～1.5の範囲、特に0.6～1.2の範囲のものが好ましい。

好ましいポリアミド樹脂としては、例えばアミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドである。その主要構成成分の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-

アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、 $\varepsilon$ -カプロラクタム、 $\omega$ -ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペントメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-/2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるナイロンホモポリマーまたはコポリマーを各々単独または混合物の形で用いることができる。

特に有用なポリアミド樹脂は、150°C以上の融点を有する耐熱性や強度に優れたポリアミド樹脂であり、具体的な例としてはポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンアジパミドコポリマー(ナイロン6/66)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンデカミド(ナイロン612)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリカプロアミドコポリマー(ナイロン6T/6)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6I)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポ

リヘキサメチレンテレタルアミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン66／6T／6I）、ポリヘキサメチレンテレタルアミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン6T／6I）、ポリヘキサメチレンテレタルアミド／ポリドデカンアミドコポリマー（ナイロン6T／12）、ポリヘキサメチレンテレタルアミド／ポリ（2-メチルペンタメチレン）テレタルアミドコポリマー（ナイロン6T／M5T）、ポリキシリレンアジパミド（ナイロンXD6）、ポリノナメチレンテレタルアミド（ナイロン9T）およびこれらの混合物ないし共重合体などが挙げられる。

とりわけ好ましいものとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン6／66コポリマー、ナイロン610、またナイロン6T／66コポリマー、ナイロン6T／6Iコポリマー、ナイロン6T／6コポリマーなどのヘキサメチレンテレタラミド単位を有する共重合体を挙げることができ、更にこれらのポリアミド樹脂を成形性、耐熱性、バリア性などの必要特性に応じて混合物として用いることも実用上好適である。

これらポリアミド樹脂の重合度はとくに制限ないが、サンプル濃度0.01g／mlの98%濃硫酸溶液中、25°Cで測定した相対粘度として、2.0～7.0の範囲のものが好ましく、特に2.5～6.0の範囲のものが好ましい。

かかる（口）隣接層を構成する熱可塑性樹脂は、各樹脂に適した可塑剤、酸化防止剤、核剤、着色剤などの添加剤を含んでいても良い。

本発明で特定した相分離構造をとる熱可塑性樹脂構造体で構成された（イ）バリア層、その片面側または両面側に（口）隣接相が構成された積層構造体は、2色射出成形法などによっても製造し得るが、フィルム状またはシート状として得る場合は各々の層を形成する組成物を別個の押出機で溶融した後、多層構造のダイに供給し、共押出成形する方法、予め隣接層を成形した後、上記バリア層を溶融押出するいわゆるラミネート成形法などにより製造することができる。また、積層構造体の形状が瓶、樽、タンクなどの中空容器やパイプ、チューブなどの管状体である場合は、通常の共押出成形法を採用することができ、例えば内層を特定の相分離構造を有するバリア層、外層を隣接層で形成する2層中空成形体の場合、2台の押出機へ、上記バリア層用樹脂組成物と隣接層用樹脂組成物とを別々

に供給し、これら2種の溶融樹脂を共通のダイ内に圧力供給して、各々環状の流れとなした後、バリア層を内層側に、隣接層を外層側になるように合流させ、ついで、ダイ外へ共押出して、通常公知のチューブ成形法、プロー成形法などを行うことにより、2層中空成形体を得ることができる。また、3層中空成形体の場合には、3台の押出機を用いて上記と同様の方法にて3層構造にするか、または2台の押出機を用いて2種3層構造の中空成形体を得ることも可能である。これらの方法の中では層間接着力の点で共押出成形法を用いて成形することが好ましい。

また本発明の積層構造体においては、成形体の耐衝撃性や成形性、各層間の接着力をさらに向上する目的で（イ）バリア層と（ロ）隣接層の間に（ハ）接着層を適宜構成させることが好ましい。接着層を構成する樹脂としては、（イ）バリア層および（ロ）隣接層に対して接着性を示し、これらとの共押出が可能なものであれば構造を特に限定されるものではない。具体的な例を挙げれば、エチレン、プロピレンなどの $\alpha$ -オレフィンとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、これらのエステル、無水物、ハロゲン化物、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛などとの塩などの誘導体から選ばれた少なくとも1種の化合物とのランダム、ブロック、グラフト共重合体などの変性ポリオレフィン類、エチレン、プロピレンなどの $\alpha$ -オレフィンと酢酸ビニル、ビニルアルコール、ステレン類の中から選ばれる少なくとも1種の化合物とのランダム、ブロック、グラフト共重合体、共重合ポリアミド系接着剤、共重合ポリエステル系接着剤などを挙げができる。これら接着層の中でも、X線回折法により測定した結晶化度が50%以下、好ましくは40~0%であつて、グラフト処理された不飽和カルボン酸またはその誘導体を0.01~1.0重量%、好ましくは0.05~3重量%含む変性ポリオレフィンが好適であり、不飽和カルボン酸またはその誘導体の量および結晶化度が上記範囲にある場合、バリア層との接着性に特に優れた積層構造体が得られる。ここで用いられる好ましい不飽和カルボン酸またはその誘導体の例としては、前記（a）成分のポリオレフィン成分の変性剤として例示した一連の化合物が挙げられるが、中でもアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和ジカルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン

酸などのジカルボン酸無水物、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどの不飽和カルボン酸のグリシジルエステルが好適である。

変性ポリオレフィンは、1種単独のものであってもよいし、2種以上の混合物であってもよい。2種以上の混合物の場合、混合物としての結晶化度およびグラフト量が前記範囲にあればよく、前記範囲外の結晶化度および／またはグラフト量を有するグラフト変性ポリオレフィン、および／またはグラフト変性されていないポリオレフィンが含まれていてもよい。

グラフト変性する前またはグラフト変性していないポリオレフィンとして好適なものとしては、炭素数2～20の $\alpha$ -オレフィンの単独重合体または2種以上の共重合体があげられる。 $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-オクタデセンなどがあげられる。ポリオレフィンには、 $\alpha$ -オレフィン以外のモノマーが少量、例えば10モル%以下共重合していてもよい。

かかるポリオレフィンとして特に好適なものは、エチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体が挙げられる。具体的には、線状低密度ポリエチレン(L-LDPE)、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体などがあげられる。これらの中でも、特にMFRが0.1～5.0 g/10min、好ましくは0.2～2.0 g/10min、密度が0.850～0.940 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.855～0.920 g/cm<sup>3</sup>、エチレン含有量が30～95モル%、好ましくは40～92モル%、およびX線回折法により測定した結晶化度が50%以下、好ましくは40%以下のものが望ましい。

また、接着層として用いられる変性ポリオレフィンには、粘着付与剤を含有することができる。具体的には、例えば脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂を水素添加した脂環族系炭化水素樹脂、 $\alpha$ -ピネン樹脂、テルペン樹脂、ロジン、変性ロジンおよびこれらの混合物などが挙げられ、従来より粘着付与樹脂として粘着テープ、塗料およびホットメルト接着剤などの分野に粘着剤あるいは接着剤として用いられている固形の非晶性ポリマーが用いられる。中でも、軟化点(環球法)が105～150℃、好ましくは110～140℃であり、かつ芳

香核への水素添加率が80%以上、好ましくは85%以上の脂環族系炭化水素が特に好ましい。付着付与剤としては市販品を使用することもできる。例えば、荒川化学工業社製のアルコンP-125などがあげられる。

変性ポリオレフィンと粘着付与剤の配合割合は、変性ポリオレフィン99~60重量%、好ましくは95~80重量%、粘着付与剤1~40重量%、好ましくは5~20重量%である。

本発明の熱可塑性樹脂構造体には導電性を付与するために導電性フィラー及び／又は導電性ポリマーを使用することが可能であり、その材料は特に限定されるものではないが、導電性フィラーとして、通常樹脂の導電化に用いられる導電性フィラーであれば特に制限は無く、その具体例としては、金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属繊維、金属酸化物、導電性物質で被覆された無機フィラー、カーボン粉末、黒鉛、炭素繊維、カーボンフレーク、鱗片状カーボンなどが挙げられる。

金属粉、金属フレーク、金属リボンの金属種の具体例としては銀、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ステンレス、鉄、黄銅、クロム、錫などが例示できる。

金属繊維の金属種の具体例としては鉄、銅、ステンレス、アルミニウム、黄銅などが例示できる。

かかる金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属繊維はチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。

金属酸化物の具体例としては $\text{SnO}_2$ （アンチモンドープ）、 $\text{In}_2\text{O}_3$ （アンチモンドープ）、 $\text{ZnO}$ （アルミニウムドープ）などが例示でき、これらはチタネート系、アルミ系、シラン系カップリング剤などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。

導電性物質で被覆された無機フィラーにおける導電性物質の具体例としてはアルミニウム、ニッケル、銀、カーボン、 $\text{SnO}_2$ （アンチモンドープ）、 $\text{In}_2\text{O}_3$ （アンチモンドープ）などが例示できる。また被覆される無機フィラーとしては、マイカ、ガラスビーズ、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウムウィスカー、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化チタン、ホウ酸アルミニウムウィスカー、酸化亜鉛系ウィスカー、酸化チタン酸系ウィスカー、炭化珪素ウィスカーなどが例示で

きる。被覆方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、無電解メッキ法、焼き付け法などが挙げられる。またこれらはチタネート系、アルミ系、シラン系カッティング剤などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。

カーボン粉末はその原料、製造法からアセチレンブラック、ガスブラック、オイルブラック、ナフタリンブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、ロールブラック、ディスクブラックなどに分類される。本発明で用いることのできるカーボン粉末は、その原料、製造法は特に限定されないが、アセチレンブラック、ファーネスブラックが特に好適に用いられる。またカーボン粉末は、その粒子径、表面積、DBP吸油量、灰分などの特性の異なる種々のカーボン粉末が製造されている。本発明で用いることのできるカーボン粉末は、これら特性に特に制限は無いが、強度、電気伝導度のバランスの点から、平均粒径が500nm以下、特に5～100nm、更には10～70nmが好ましい。また比表面積（BET法）は10m<sup>2</sup>/g以上、更には30m<sup>2</sup>/g以上が好ましい。またDBP給油量は50ml/100g以上、特に100ml/100g以上が好ましい。また灰分は0.5重量%以下、特に0.3重量%以下が好ましい。

かかるカーボン粉末はチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。また溶融混練作業性を向上させるために造粒されたものを用いることも可能である。

本発明の熱可塑性樹脂構造体組成物を加工して得られた成形体は、しばしば表面の平滑性が求められる。かかる観点から、本発明で用いられる導電性フィラーは、本発明で用いられる（c）無機充填材同様、高いアスペクト比を有する纖維状フィラーよりも、粉状、粒状、板状、鱗片状、或いは樹脂組成物中の長さ／直径比が200以下の纖維状のいずれかの形態であることが好ましい。

導電性ポリマーの具体例としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリ（パラフェニレン）、ポリチオフェン、ポリフェニレンビニレンなどが例示できる。

上記導電性フィラー及び／又は導電性ポリマーは、2種以上を併用しても良い。かかる導電性フィラー、導電性ポリマーの中で、特にカーボンブラック

が強度、経済性の点で特に好適に用いられる。

本発明で用いられる導電性フィラー及び／又は導電性ポリマーの含有量は、用いる導電性フィラー及び／又は導電性ポリマーの種類により異なるため、一概に規定はできないが、導電性と流動性、機械的強度などとのバランスの点から、

(a) および (b) 成分と (c) 成分の合計 100 重量部に対し、1～250 重量部、好ましくは 3～100 重量部の範囲が好ましく選択される。また、更に好ましくは (a) 成分と (b) 成分の合計 100 重量部に対し、3～100 重量部の範囲が導電性機能を付与するために好ましく選択される。

また導電性を付与した場合、十分な帯電防止性能を得る意味で、その体積固有抵抗が  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  以下であることが好ましい。但し上記導電性フィラー、導電性ポリマーの配合は一般に強度、流動性の悪化を招きやすい。そのため目標とする導電レベルが得られれば、上記導電性フィラー、導電性ポリマーの配合量はできるだけ少ない方が望ましい。目標とする導電レベルは用途によって異なるが、通常体積固有抵抗が  $100 \Omega \cdot \text{cm}$  を越え、 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  以下の範囲である。

本発明における組成物中には本発明の効果を損なわない範囲で他の成分、例えば酸化防止剤や耐熱安定剤（ヒンダードフェノール系、ヒドロキノン系、ホスファイト系およびこれらの置換体等）、耐候剤（レゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等）、離型剤及び滑剤（モンタン酸及びその金属塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミド、各種ビスマミド、ビスマ素及びポリエレンワックス等）、顔料（硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラック等）、染料（ニグロシン等）、結晶核剤（タルク、シリカ、カオリン、クレー等）、可塑剤（p-オキシ安息香酸オクチル、N-ブチルベンゼンスルホニアミド等）、帯電防止剤（アルキルサルフェート型アニオン系帯電防止剤、4級アンモニウム塩型カチオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートのような非イオン系帯電防止剤、ベタイン系両性帯電防止剤等）、難燃剤（例えば、赤磷、メラミンシアヌレート、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、ポリリン酸アンモニウム、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリカーボネート、臭素化工ポキシ樹脂あるいはこれらの臭素

系難燃剤と三酸化アンチモンとの組み合わせ等)、他の重合体を添加することができる。

本発明の樹脂構造体を得る方法としては、本発明が要件とする相構造が得られれば、特に制限はないが、溶融混練において、好ましい相構造を実現するためには、たとえば2軸押出機で溶融混練する場合にメインフィーダーからポリオレフィン樹脂とPPS樹脂を供給し、無機充填材を押出機の先端部分のサイドフィーダーから供給する方法や事前にポリオレフィン樹脂とPPS樹脂を溶融混練した後、無機充填材と溶融混練する方法などが挙げられる。

本発明の熱可塑性樹脂構造体および積層構造体は公知の方法で賦形でき、その成形方法に関しても制限はなく射出成形、押出成形、吹込成形、プレス成形等を利用することができる。中でも射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形から選ばれる一方法を採用することが生産性に優れ工業的に本発明を実施する上で好ましい。また、成形温度については、通常、PPS樹脂の融点より5～50℃高い温度範囲から選択され、一般的には、単層であるが、2色成形法により多層にしてもかまわない。

本発明の樹脂構造体における各層の配置については特に制限はなく、全ての層を本発明の熱可塑性樹脂構造体で構成してもよいし、他の層にその他の熱可塑性樹脂を用いて構成してもよい。本発明の熱可塑性樹脂構造体からなる層はその耐透過性効果を十分に發揮させる上で、2層の場合は最内層であることが好ましい。また、得られた成形品同士あるいはその他の成形品と接着または溶着させてもよく、その方法は特に限定されず公知の技術を用いることが可能である。

本発明の熱可塑性樹脂構造体および積層構造体はその優れたガスバリア性、耐久性、加工性を活かし、薬液またはガス搬送および／または貯蔵用容器およびその付属部品や共押出成形法を用いて成形された多層チューブまたは多層プローチ空成形体として好ましく用いることができる。薬液やガスとしては、例えば、フロン-11、フロン-12、フロン-21、フロン-22、フロン-113、フロン-114、フロン-115、フロン-134a、フロン-32、フロン-123、フロン-124、フロン-125、フロン-143a、フロン-141b、フロン-142b、フロン-225、フロン-C318、R-502、1, 1,

1-トリクロロエタン、塩化メチル、塩化メチレン、塩化エチル、メチルクロロホルム、プロパン、イソブタン、n-ブタン、ジメチルエーテル、ひまし油ベースのブレーキ液、グリコールエーテル系ブレーキ液、ホウ酸エステル系ブレーキ液、極寒地用ブレーキ液、シリコーン油系ブレーキ液、鉱油系ブレーキ液、パワーステアリングオイル、ウインドウォッシャ液、ガソリン、メタノール、エタノール、イソプタノール、ブタノール、窒素、酸素、水素、二酸化炭素、メタン、プロパン、天然ガス、アルゴン、ヘリウム、キセノン、医薬剤等の气体および／または液体あるいは気化ガス等の耐透過性が優れていることから、例えば、上記气体および／または液体の耐透過性フィルムを始めとして、エアバック、シャンプー、リンス、液体石鹼、洗剤等の各種薬剤用ボトル、薬液保存用タンク、ガス保存用タンク、冷却液タンク、オイル移液用タンク、消毒液用タンク、輸血ポンプ用タンク、燃料タンク、ウォッシャー液タンク、オイルリザーバータンク、キャニスターなどの自動車部品、医療器具用途部品、および一般生活器具部品としてのタンク、ボトル状成形品やまたはそれらタンク、ボトルに付属するカットオフバルブなどのバルブや継手類、付属ポンプのゲージ、ケース類などの部品、フェューエルフィラーアンダーパイプ、ORVRホース、リザーブホース、ベントホースなどの各種燃料チューブおよび接続部品（コネクター等）、オイルチューブおよび接続部品、ブレーキホースおよび接続部品、ウインドウォッシャー液用ノズルおよびホース、冷却水、冷媒等用クーラーホースおよび接続用部品、エアコン冷媒用チューブおよび接続用部品、床暖房パイプおよび接続部品、消火器および消火設備用ホース、医療用冷却機材用チューブおよび接続用部品やバルブ類、その他薬液およびガス搬送用チューブ用途、薬品保存用容器等の薬液および耐ガス透過性が必要とされる用途、自動車部品、内燃機関用途、電動工具ハウジング類などの機械部品を始め、電気・電子部品、医療、食品、家庭・事務用品、建材関係部品、家具用部品など各種用途が挙げられる。

### 実施例

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の骨子は以下の実施例にのみ限定されるものではない。

### (1) アルコールガソリン透過性

直径 40 mm の押出機の先端にチューブ状に成形するダイス、チューブを冷却し寸法制御するサイジングダイ、および引取機からなるものを使用し、外径：8 mm、内径：6 mm のチューブを成形した。該チューブを 20 cm 長にカットし、チューブの一端を密栓し、内部に市販レギュラーガソリンとエタノールを 75 対 25 重量比に混合したアルコールガソリン混合物を 6 g 精秤し内部に仕込み、残りの端部も密栓した。その後、全体の重量を測定し、試験チューブを 60 °C の防爆型オーブンにいれ、500 時間処理し、減量した重量を測定した。

### (2) 酸素透過性

JIS K 7126 A 法（差圧法）に準じて GTR-10（ヤナコ分析工業製）を用いて測定を行った。

### (3) 材料強度

以下の標準方法に従って測定した。

引張強度 : ASTM D 638

曲げ弾性率 : ASTM D 790

Izod 衝撃強度 : ASTM D 256

### (4) 相分離構造の観察

チューブ成形品の断面部分（バリア層）を電子顕微鏡（TEM、SEM）を用いて観察を行なった。

### (5) 積層構造体の物性

(A) ガスホールバリア性： チューブを 30 cm にカットしたチューブの一端を密栓し、内部に市販レギュラーガソリンとメチルアルコールを 85 対 15（重量比）に混合したアルコールガソリン混合物を入れ、残りの端部も密栓した。その後、全体の重量を測定し、試験チューブを 40 °C の防爆型オーブンにいれ、重量変化によりアルコールガソリン透過性を評価した。

(B) 成形品層間の接着強度： チューブを幅 10 mm の短冊状に切削し、接着層を挟む内外層（接着層は、熱可塑性樹脂組成物からなる隣接層側に付着）をお互いに 180 度方向に引張ることにより、単位長さ当たりの接着強度を測定した。

## [参考例 1 (共重合 P P S の製造) ]

攪拌機付きオートクレーブに硫化ナトリウム 3. 26 kg (25モル、結晶水40%を含む)、水酸化ナトリウム 4 g、酢酸ナトリウム三水和物 1. 36 kg (約10モル) およびN-メチルピロリドン 7. 9 kg を仕込み、攪拌しながら徐々に205℃まで昇温し、水 1. 36 kg を含む留出水約 1. 5 リットルを除去した。残留混合物に 1, 4-ジクロロベンゼン 3. 38 kg (23. 0モル)、1, 3-ジクロロベンゼン 0. 37 kg (2. 5モル) およびNMP 2 kg を加え、265℃で5時間加熱した。反応生成物を70℃の温水で3回洗浄し、続いてpH=4の60℃酢酸水溶液で洗浄し、更に70℃の温水で4回洗浄した後80℃で24時間減圧乾燥して、融点255℃、MFR 800 g/10分 (315℃、5000 g荷重) の共重合P P S樹脂約2 kgを得た。

実施例及び比較例で使用したポリオレフィン樹脂およびP P Sは以下のとおり。なお、特に断らない限りはいずれも常法に従い重合を行い、調製した。

## &lt;ポリオレフィン樹脂&gt;

(PO-1) : MFR 1.4、密度 0.96 の高密度ポリエチレン。

(PO-2) : MFR 3.2、密度 0.96 の高密度ポリエチレン。

(PO-3) : MFR 1.0、密度 0.89 のポリプロピレン。

(PO-4) : MFR 0.3、密度 0.95 の高密度ポリエチレン。

(PO-5) : MFR 6.0、密度 0.96 の高密度ポリエチレン。

(PO-6) : MFR 1.0、密度 0.92 の低密度ポリエチレン。

(PO-7) : MFR 0.5、密度 0.89 のポリプロピレン。

(PO-8) : MFR 1.5、密度 0.93 のエチレン-エチルアクリレート共重合体。

(PO-9) : MFR 0.6、密度 0.88 のエチレン-プロピレン共重合体。

## &lt;P P S樹脂&gt;

(PPS-1) : 融点 280℃、MFR 1000 g/10分 (315℃、5000 g荷重)、重量平均分子量 (Mw) 30000 のP P S樹脂。

(PPS-2) : 融点 280℃、MFR 300 g/10分、Mw: 49000、700 poise のP P S樹脂。

(PPS-3) : 融点 280℃、MFR 100 g／10分、Mw : 70000、  
1700 poise の PPS樹脂

(PPS-4) : 融点 280℃、MFR 600 g／10分、Mw : 38000、  
450 poise の PPS樹脂。

(PPS-5) : 上記参考例 1 で得られた融点 255℃、MFR 800 g／10  
分の共重合 PPS樹脂。

<バリア層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂層（隣接層）>

(ロ-1) : MFR 0.3 g／10分、密度 0.94 の高密度ポリエチレン。

(ロ-2) : ポリブチレンテレフタレート（東レ社製”ルミコン” 5201X1  
1）。

(ロ-3) : ナイロン 11（東レ社製”リルサン” BESN O P40TL）。

(ロ-4) : MFR 4 g／10分、密度 0.92 のエチレン／1-ヘキセン共重  
合体。

<接着層>

(ハ-1) : エチレン／グリシジルメタクリレート = 90／10（重量%）共重  
合体。

(ハ-2) : エチレン／メチルアクリレート／グリシジルメタクリレート = 64  
／30／6（重量%）共重合体。

(ハ-3) : 無水マレイン酸変性エチレン／1-ブテン共重合体（密度 0.88、  
結晶化度 = 15%、無水マレイン酸グラフト量 = 0.4 重量%）

(ハ-4) : 無水マレイン酸変性エチレン／1-オクテン共重合体（密度 0.8  
6、結晶化度 = 5% 以下、無水マレイン酸グラフト量 = 0.8 重量%）

(ハ-5) : 無水マレイン酸変性エチレン／1-ブテン共重合体（密度 0.88、  
結晶化度 = 15%、無水マレイン酸グラフト量 = 0.4 重量%）//無水マレイ  
ン酸変性ポリエチレン（密度 0.96、無水マレイン酸グラフト量 = 2.0 重量  
%）//粘着付与剤（荒川化学工業社製”アルコン” P-125）= 85 // 5  
// 10 重量部を混合し、2軸押出機を用いてシリンダー温度 200℃で溶融混  
練して得られた接着層組成物。

### 実施例 1～15、比較例 1～4

表 1、2 に示すように事前に溶融混練した PPS 樹脂と相溶化剤（エチレン／グリシジルメタクリレート = 90 / 10（重量%）共重合体）の混合物とポリオレフィン樹脂を日本製鋼所社製 T E X 30 型 2 軸押出機のメインフィーダーから供給し、無機充填材を供給する場合は、シリンダー途中のサイドフィーダーを用いて供給する方法で混練温度 300°C、スクリュー回転数 200 rpm で溶融混練を行った。得られたペレットを乾燥後、射出成形（東芝機械社製 IS100FA、金型温度 80°C）により試験片を調製した。また、上記の方法によりアルコールガソリン透過性評価用のチューブを調製した。各サンプルの耐透過性および材料強度などを測定した結果は表 1、2 に示すとおりであった。また、相分離構造の電子顕微鏡写真を第 4 図（実施例 8）および第 5 図（比較例 2）に示す。

なお、ここで表中の G F はガラス纖維（纖維径 10 μm、3 mm チップドストランド、日本電気ガラス社製）、M F はミルドファイバー（平均纖維長 140 μm、平均纖維径 9 μm、日本電気ガラス社製）をそれぞれ表す。

【表1】

	項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
配合組成	ポリオレフィン樹脂類 配合量	容積%	PO-1 67	PO-2 56	PO-1 78	PO-3 62	PO-1 67	PO-1 34	PO-4 57	PO-4 69	PO-1 100	PO-2 67
	PPS樹脂類 配合量	容積%	PPS-2 30	PPS-1 40	PPS-1 20	PPS-1 35	PPS-1 30	PPS-2 60	PPS-1 40	PPS-2 30	-	PPS-3 30
	相溶化剤	容積%	3	4	2	3	3	6	3	1	-	3
	連続相 ドリッケン	PPS PPSと ドリッケン	PPSと ドリッケン	PPSと ドリッケン	PPS ドリッケン	PPSと ドリッケン						
耐透過性	相分離構造	分散相 ドリッケン	-	PPS 帯状分散	PPS ドリッケン	-	-	PPS 帯状分散	PPS 帯状分散	-	PPS 球状分散	-
	アルコールガソリン透過性	g	0.5	0.7	0.8	0.6	0.6	0.4	0.5	0.7	3.3	2.8
材料強度	酸霧透過性	注1	40	60	80	40	50	15	50	90	10000	9000
	引張強度	MPa	45	55	40	60	45	70	40	35	30	35
	曲げ弾性率	GPa	2.2	2.5	2.0	2.6	2.0	2.7	2.0	1.7	1.0	1.5
	Izod衝撃強度	J/m	50	56	44	42	45	40	50	46	30	28

注1) 酸霧透過性の単位cc·25μ/m<sup>2</sup>·24hr·alm,25°C

- (PO-1) : MFR14、密度0.96の高密度ポリエチレン。  
 (PO-2) : MFR32、密度0.96の高密度ポリエチレン。  
 (PO-3) : MFR10、密度0.89のポリプロピレン。  
 (PO-4) : MFR0.3、密度0.95の高密度ポリエチレン。

(PPS-1) : 融点280°C、MFR1000g/10分、Mw=30000のPPS樹脂。  
 (PPS-2) : 融点280°C、MFR300g/10分、Mw=49000のPPS樹脂。  
 (PPS-3) : 融点280°C、MFR100g/10分、Mw=70000のPPS樹脂。

【表2】

	項目	単位	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例3	比較例4
配合組成	ポリオレフィン樹脂種類 配合量	— 容量%	PO-1 67	PO-2 58	PO-1 78	PO-3 62	PO-1 67	PO-1 34	PO-4 58	PO-1 100	PO-2 67
	PPS樹脂種類 配合量	— 容量%	PPS-2 30	PPS-1 40	PPS-1 20	PPS-1 35	PPS-1 30	PPS-2 60	PPS-2 40	—	PPS-3 30
	相溶化剤	容量%	3	4	2	3	3	6	2	—	3
	無機充填材の種類 配合量	— 重量%	GF 40	GF 40	GF 40	GF//MF 35//5	GF//MF 30//10	GF 40	GF 40	GF 40	GF 40
相分散構造	連続相 アリウム	PPS アリウム	PPSと アリウム	PPS アリウム	PPS アリウム	PPSと アリウム	PPSと アリウム	PPSと アリウム	PPSと アリウム	PPSと アリウム	PPSと アリウム
	分散相	アリウム	—	PPS 帯状分散	アリウム	—	—	—	PPS 帯状分散	—	PPS 帯状分散
耐透過性	アルコールガソリン透過性	g	0.4	0.6	0.7	0.5	0.6	0.3	0.6	3.2	2.5
	酸素透過性 注1	注1	40	60	70	40	50	10	60	10000	9000
材料強度	引張強度 MPa	MPa	110	110	100	95	90	115	100	100	110
	曲げ弾性率 GPa	GPa	6.3	7.0	6.1	5.5	5.2	7.8	7.3	5.4	6.0
	Izod衝撃強度 J/m	J/m	90	100	95	90	85	100	100	90	80

注1) 酸素透過性の単位cc·25μ/m<sup>2</sup>24hr·atm,25℃

(PO-1) : MFR14、密度0.96の高密度ポリエチレン。

(PO-2) : MFR32、密度0.96の高密度ポリエチレン。

(PO-3) : MFR10、密度0.89のポリプロピレン。

(PO-4) : MFR0.3、密度0.95の高密度ポリエチレン。

(PPS-1) : 鮎点280℃、MFR1000g/10分、MW=30000のPPS樹脂。

(PPS-2) : 鮎点280℃、MFR300g/10分、MW=49000のPPS樹脂。

(PPS-3) : 鮎点280℃、MFR100g/10分、MW=70000のPPS樹脂。

実施例 1～15 および比較例 1～4 より特定の相分離構造を規定した本発明の樹脂成形体は、耐透過性に優れた特性が得られる実用価値の高いものである。また、射出成形により調製された試験片も優れた耐透過性を有する実用価値の高いものであった。

#### 実施例 16～32、比較例 5～8

表 3～5 に示すように PPS 樹脂および相溶化剤（エチレン／グリシジルメタクリレート = 90 / 10（重量%）共重合体）を混合し、日本製鋼所製 TEX 30 型 2 軸押出機のメインフィーダーから供給し、ポリオレフィン樹脂をシリンダー途中のサイドフィーダーを用いて供給する方法で混練温度 270～300°C、スクリュー回転数 200 rpm で溶融混練を行った。得られたペレットを乾燥した後、チューブ成形に供した。

得られた組成物からなる（イ）バリア層 1 層、熱可塑性樹脂からなる（ロ）隣接層 1 層および、バリア層と隣接層との間に介在する（ハ）接着層 1 層からなる 3 種 3 層のチューブを成形した（接着層がないときは、2 種 2 層）。成形装置としては、3 台の押出機を有し、この 3 台の押出機から吐出された樹脂をアダプターによって集めてチューブ状に成形するダイス、チューブを冷却し寸法制御するサイジングダイ、および引取機からなるものを使用した。

得られた 3 層チューブは、外径 : 8 mm、内径 : 6 mm で、外層（熱可塑性樹脂層）厚み : 0.70 mm（2 層チューブ時は、0.80 mm）、接着層厚み 0.10 mm、内層（バリア層）厚み : 0.20 mm であった。この多層チューブの評価結果を表 3、4、5 に示す。

【表3】

	項目	単位	実施例16	実施例17	実施例18	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
バリヤ層 (イ) 層 配合組成	ポリオレフィン樹脂(a)種類 ポリオレフィン樹脂配合量	— 容量%	PO-4 65	PO-5 50	PO-5 77	—	PO-5 70	PO-5 70	PO-4 100
	PPS樹脂(b)種類 PPS樹脂配合量	— 容量%	PPS-4 30	PPS-4 45	PPS-3 20	PPS-3 100	PPS-3 25	PPS-3 25	—
	相溶化剤	容量%	5	5	3	—	5	5	—
(ロ) 層	熱可塑性樹脂層(隣接層)	口-1	口-1	口-1	口-1	口-1	口-1	口-1	口-1
(ハ) 層	接着層	/ハ-1	/ハ-1	/ハ-1	/ハ-1	/ハ-1	/ハ-1	/ハ-1	/ハ-1
バリヤ層の相分離構造	連続相	PPS	PPSと ポリオレフィン	PPS	PPS	ポリオレフィン	ポリオレフィン	ポリオレフィン	ポリオレフィン
	分散相	ポリオレフィン	—	PPS 帶状分散	—	PPS 球状分散	PPS 球状分散	PPS 球状分散	—
ガスホール バリヤ性	ガスホール透過率 (g·mm/m <sup>2</sup> ·24h·atm)	0.67	0.75	0.89	0.24	10以上	10以上	10以上	10以上
	成形品層間の接着強度 (kg/10mm)	3.1	3.5	4.2	0.5以下	剥離 しない	2.2	2.2	剥離 しない

&lt;ポリオレフィン樹脂&gt;

(PO-4) : MFR 0.3、密度0.95の高密度ポリエチレン。

(PO-5) : MFR 6.0、密度0.96の高密度ポリエチレン。

&lt;PPS樹脂&gt;

(PPS-3) : 融点280°C、MFR 100g/10分、Mw=70000のPPS樹脂。

(PPS-4) : 融点280°C、MFR 600g/10分、Mw=38000のPPS樹脂。

&lt;バリヤ層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂層&gt;

(ロ-1) : MFR 0.3、密度0.94の高密度ポリエチレン。

&lt;接着層&gt;

(ハ-1) : エチレン/グリシルメタクリレート共重合体。

【表4】

	項目	単位	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
バリヤ層 (イ) 層 配合組成	ポリオレフィン樹脂(a)種類 ポリオレフィン樹脂配合量	容量%	PO-6 40	PO-7 80	PO-8 55	PO-9 77	PO-4 65	PO-4 65
	PPS樹脂(b)種類 PPS樹脂配合量	容量%	PPS-4 60	PPS-5 15	PPS-5 40	PPS-5 20	PPS-5 30	PPS-4 30
	相溶化剤	容量%	5	5	5	3	5	5
(ロ) 層	熱可塑性樹脂層(隣接層)		ロ-1	ロ-1	ロ-2	ロ-3	ロ-2	ロ-3
(ハ) 層	接着層		ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-2	ハ-1	ハ-2
バリヤ層の相分離構造	連続相	PPS	ポリオレフィン	PPSと ポリオレフィン	PPSと ポリオレフィン	PPS	PPS	PPS
	分散相	ポリオレフィン	PPS 帯状分散	-	-	ポリオレフィン	ポリオレフィン	ポリオレフィン
	ガスホール バリヤ性	ガスホール透過率 (g·mm/m <sup>2</sup> ·24h·atm)	0.54	0.82	0.63	0.75	0.70	0.56
成形品層間の接着強度 (kg/10mm)		2.6	4.7	4.5	4.4	3.9	3.8	

&lt;ポリオレフィン樹脂&gt;

(PO-4) : MFR0.3、密度0.95の高密度ポリエチレン。

(PO-6) : MFR1.0、密度0.92の低密度ポリエチレン。

(PO-7) : MFR0.5、密度0.89のポリプロピレン。

(PO-8) : MFR1.5、密度0.93のエチレン/エチルアクリレート共重合体。

(PO-9) : MFR0.6、密度0.88のエチレン/プロピレン共重合体。

&lt;PPS樹脂&gt;

(PPS-4) : 融点280°C、MFR600g/10分、Mw=39000のPPS樹脂。

(PPS-5) : 融点255°C、MFR800g/10分の共重合PPS樹脂。

&lt;バリヤ層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂層&gt;

(ロ-1) : MFR0.3、密度0.94の高密度ポリエチレン。

(ロ-2) : ポリブチレンテレフタート。

(ロ-3) : ナイロン11。

&lt;接着層&gt;

(ハ-1) : エチレン/グリシルメタクリレート共重合体。

(ハ-2) : エチレン/メチルアクリレート/グリシルメタクリレート共重合体。

【表5】

	項目	単位	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32
バリヤ層 (イ) 配合組成	ポリオレフィン樹脂(a)種類 ポリオレフィン樹脂配合量	容積%	-	PO-5 62	PO-4 65	PO-4 65	PO-5 50	PO-5 77	PO-4 65	PO-4 65
	PPS樹脂(b)種類 PPS樹脂配合量	容積%	-	PPS-4 35	PPS-4 30	PPS-4 30	PPS-4 45	PPS-3 20	PPS-5 30	PPS-4 30
	相溶化剤	容積%	3	5	5	5	5	3	5	5
(ロ) 層	熱可塑性樹脂層(隣接層)		ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-4	ロ-2	ロ-3
(ハ) 層	接着層		-	ハ-3	ハ-4	ハ-5	ハ-3	ハ-5	ハ-5	ハ-5
バリヤ層の相分離構造	連続相	ポリオレフィン	PPS	PPS	PPS	PPSと ポリオレフィン	ポリオレフィン	PPS	PPS	PPS
ガスホール バリヤ性	分散相	PPS 帶状分散	ポリオレフィン 帶状分散	ポリオレフィン 帶状分散	ポリオレフィン 帶状分散	—	PPS 帶状分散	ポリオレフィン 帶状分散	ポリオレフィン 帶状分散	ポリオレフィン 帶状分散
	ガスホール透過率 (g·mm/m <sup>2</sup> ·24h·atm)		0.75	0.69	0.70	0.68	0.76	0.89	0.71	0.57
	成形品層間の接着強度 (kg/10mm)		2.0	5.2	5.0	刺離 しない	刺離 しない	刺離 しない	刺離 しない	刺離 しない

&lt;ポリオレフィン樹脂&gt;

(PO-4) : MFR 0.3、密度0.95の高密度ポリエチレン。  
(PO-5) : MFR 6.0、密度0.96の高密度ポリエチレン。

&lt;PPS樹脂&gt;

(PPS-3) : 融点280°C、MFR 100g/10分、Mw=70000のPPS樹脂。  
(PPS-4) : 融点280°C、MFR 600g/10分、Mw=38000のPPS樹脂。  
(PPS-5) : 融点255°C、MFR 800g/10分の共重合PPS樹脂。

&lt;バリヤ層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂層&gt;

(ロ-1) : MFR 0.3、密度0.94の高密度ポリエチレン。  
(ロ-2) : ポリブチレンシテラレート。(ロ-3) : ナイロン11。  
(ロ-4) : エチレン/ブテン共重合体。

&lt;接着層&gt;

(ハ-3) : 無水マレイン酸異性エチレン/オクテン共重合体。  
(ハ-4) : 無水マレイン酸異性エチレン/オクテン共重合体。  
(ハ-5) : 無水マレイン酸異性エチレン/オレフィン/1粘着付与剤。

実施例 1 6～3 2 により得られた本発明の相分離構造を有する積層構造体は、高いガスホールバリア性を有し、層間接着性に優れた実用価値の高いものであった。また、同様に実施例により得られた材料を多層プロー中空成形体に加工したが、良好な特性を有していた。

#### 産業上の利用可能性

本発明の熱可塑性樹脂構造体は、気体および／または液体バリア性が良好であり、各種用途に展開可能であり、例えば電気・電子関連機器、精密機械関連機器、事務用機器、自動車・車両関連部品、建材、包装材、家具、日用雑貨などに適している。また、本発明の積層構造体はガスホールなどに対しても高いバリア性を持ち、しかも強度、耐久性、成形加工性にも優れたプラスチック容器、管状体を与えるものであり、自動車のガソリンタンク、薬液運搬および貯蔵用容器、配管類、食品用、医療用包装材や容器などへの適用に好適である。

## 請求の範囲

1. 実質的に (a) ポリオレフィン樹脂 5 ~ 80 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 95 ~ 20 容量% からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂がマトリクス相（連続相）、(a) ポリオレフィン樹脂が分散相となる相構造を形成することを特徴とする熱可塑性樹脂構造体。
2. (a) ポリオレフィン樹脂と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々 55 ~ 80 容量% および 45 ~ 20 容量% であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の熱可塑性樹脂構造体。
3. (a) ポリオレフィン樹脂と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々 60 ~ 75 容量% および 40 ~ 25 容量% であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の熱可塑性樹脂構造体。
4. (a) ポリオレフィン樹脂 15 ~ 85 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 85 ~ 15 容量% からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる相も (a) ポリオレフィン樹脂からなる相もともに実質的な連続相である相構造を形成することを特徴とする熱可塑性樹脂構造体。
5. (a) ポリオレフィン樹脂 55 ~ 95 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 45 ~ 5 容量% からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (a) ポリオレフィン樹脂からなる連続相と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる帯状分散相とからなる相構造を形成することを特徴とする熱可塑性樹脂構造体。

6. (a) ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／ $\alpha$ -オレフィン共重合体、〔(エチレン及び／又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体〕、〔(エチレン及び／又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル)のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化した共重合体〕から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂構造体。

7. (a) 成分のポリオレフィン樹脂及び(b) 成分のポリフェニレンスルファイド樹脂の合計100重量部に対して(c) 無機充填材0.5～200重量部を含有することを特徴とする請求の範囲第1～6項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂構造体。

8. 請求の範囲第1～7項いずれか記載の熱可塑性樹脂構造体を加工して得られる薬液またはガスの搬送用あるいは貯蔵用容器。

9. 請求の範囲第1～7項いずれか記載の熱可塑性樹脂構造体を加工して得られる薬液またはガスの搬送用あるいは貯蔵用容器の付属部品。

10. 射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形の内から選ばれる少なくとも一種の方法で成形された請求の範囲第1～7項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂構造体の成形品。

11. 請求の範囲第1～7項いずれか記載の熱可塑性樹脂構造体がバリア層を構成していることを特徴とする積層構造体。

12. バリア層の片面側または両面側に隣接層が構成され、該隣接層を構成する樹脂層がバリア層を構成する熱可塑性樹脂構造体とは異なる熱可塑性樹脂層からなることを特徴とする請求項11に記載の積層構造体。

13. 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、A B S樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする請求の範囲第12項に記載の積層構造体。

14. 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂から選ばれた少なくとも一種の樹脂であることを特徴とする請求の範囲第12項に記載の積層構造体。

15. 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、メルトフローレートが0. 01～3.0 g／10分であり、かつ密度が0. 90～0. 97 g／cm<sup>3</sup>であるエチレン単独重合体および／またはエチレン・α-オレフィン共重合体であることを特徴とする請求の範囲第12項に記載の積層構造体。

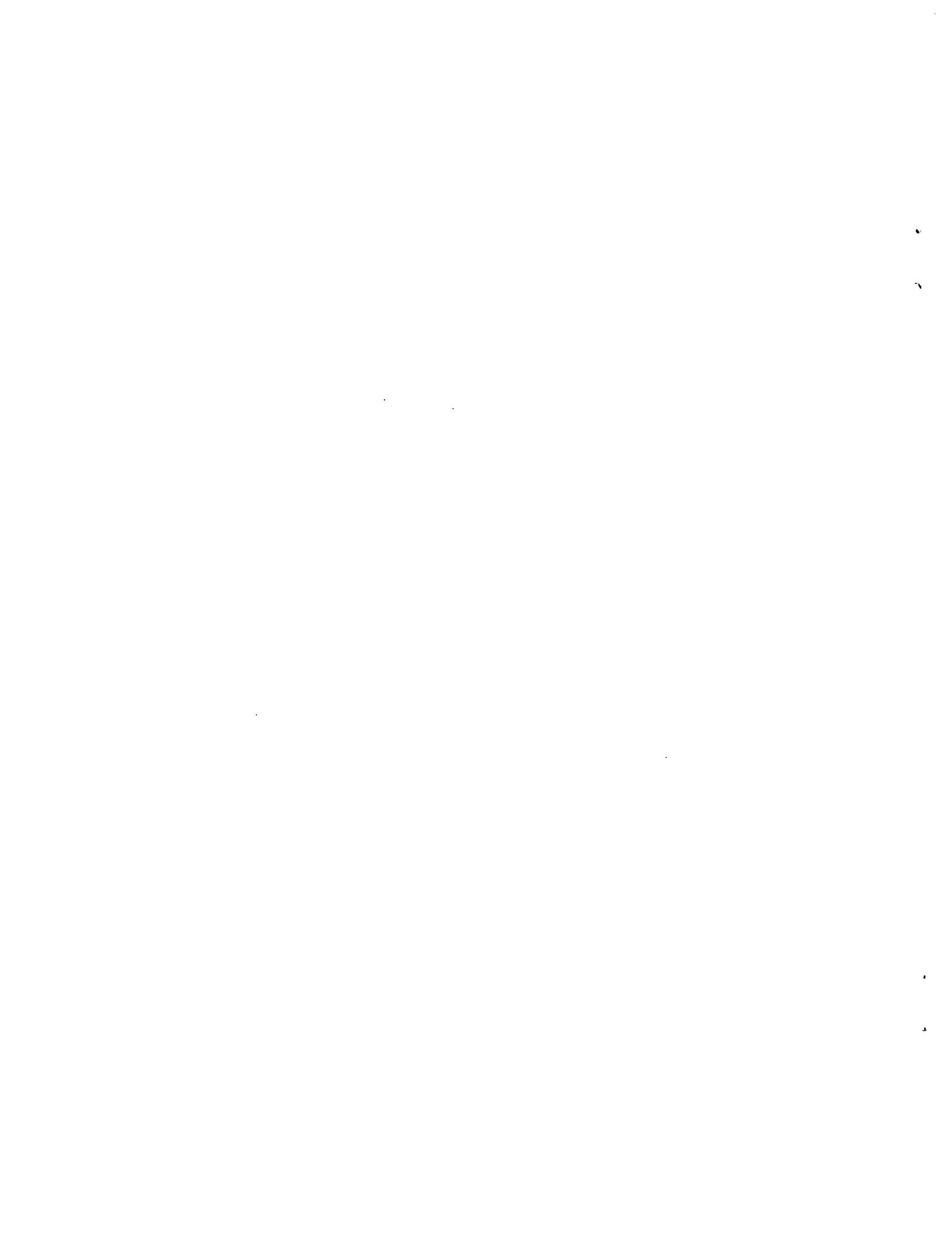
16. バリア層と隣接層との間に接着層が形成されることを特徴とする請求の範囲第12項に記載の積層構造体。

17. 接着層が、結晶化度が50%以下であって、グラフトされた不飽和カルボン酸またはその誘導体を0. 01～10重量%含む変性ポリオレフィンであることを特徴とする請求の範囲第16項に記載の積層構造体。

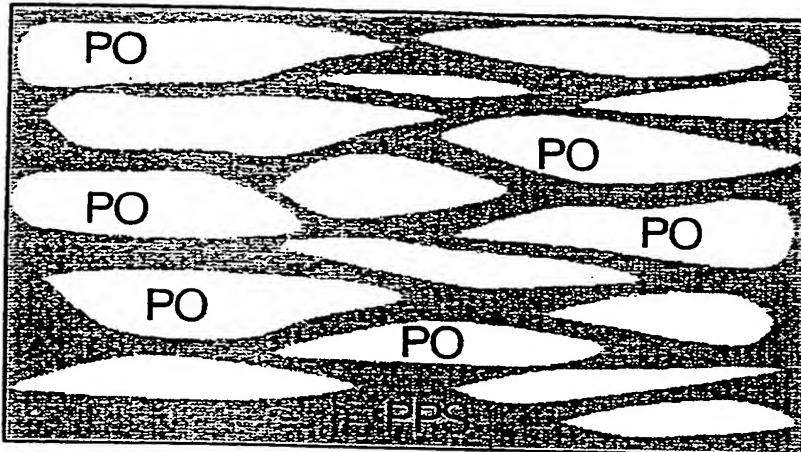
18. 接着層が、結晶化度が50%以下であって、グラフト化処理により不飽和カルボン酸またはその誘導体を0. 01～10重量%含む変性ポリオレフィン9. 9～60重量部、および粘着付与剤1～40重量部を含むことを特徴とする請求の範囲第17項に記載の積層構造体。

19. 共押出成形法で成形されたことを特徴とする請求の範囲第11～18項のいずれかに記載の積層構造体。

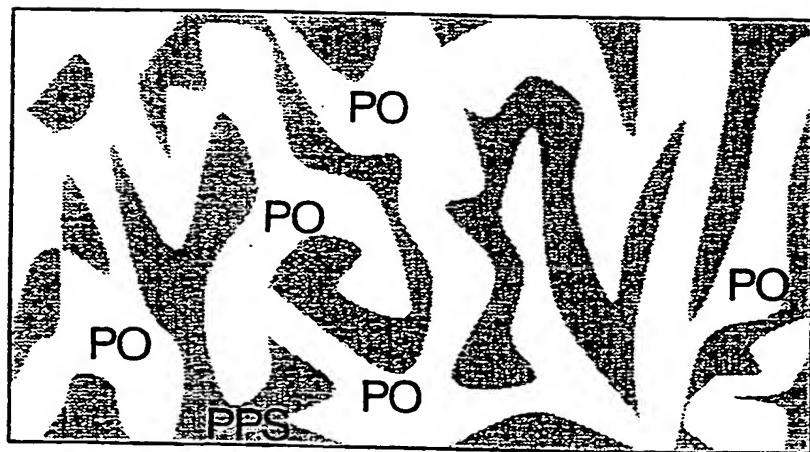
20. 共押出成形法を用いて多層チューブまたは多層ブロー中空成形体に成形されたことを特徴とする請求の範囲第11～19項のいずれかに記載の積層構造体。

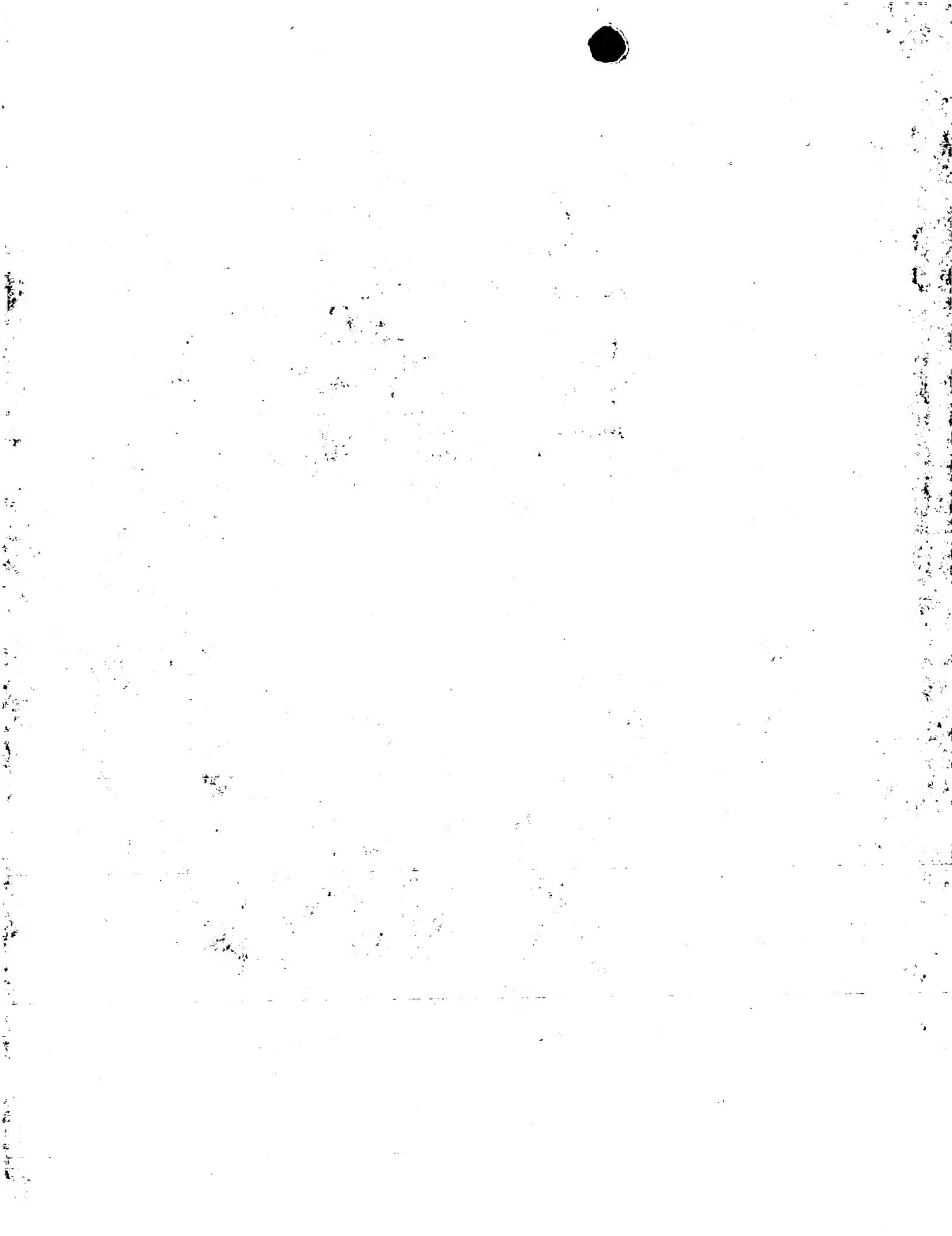


第1図

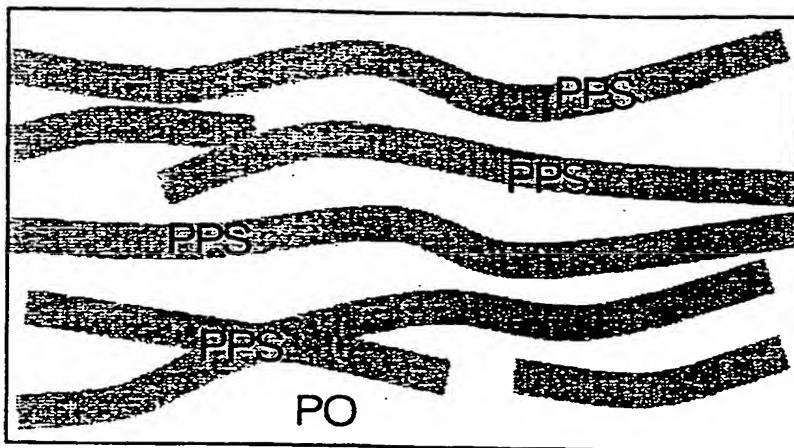


第2図

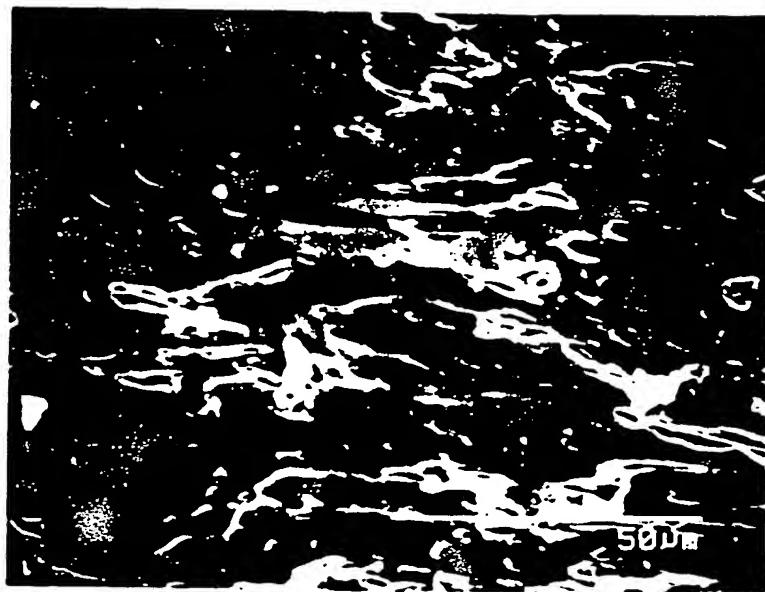


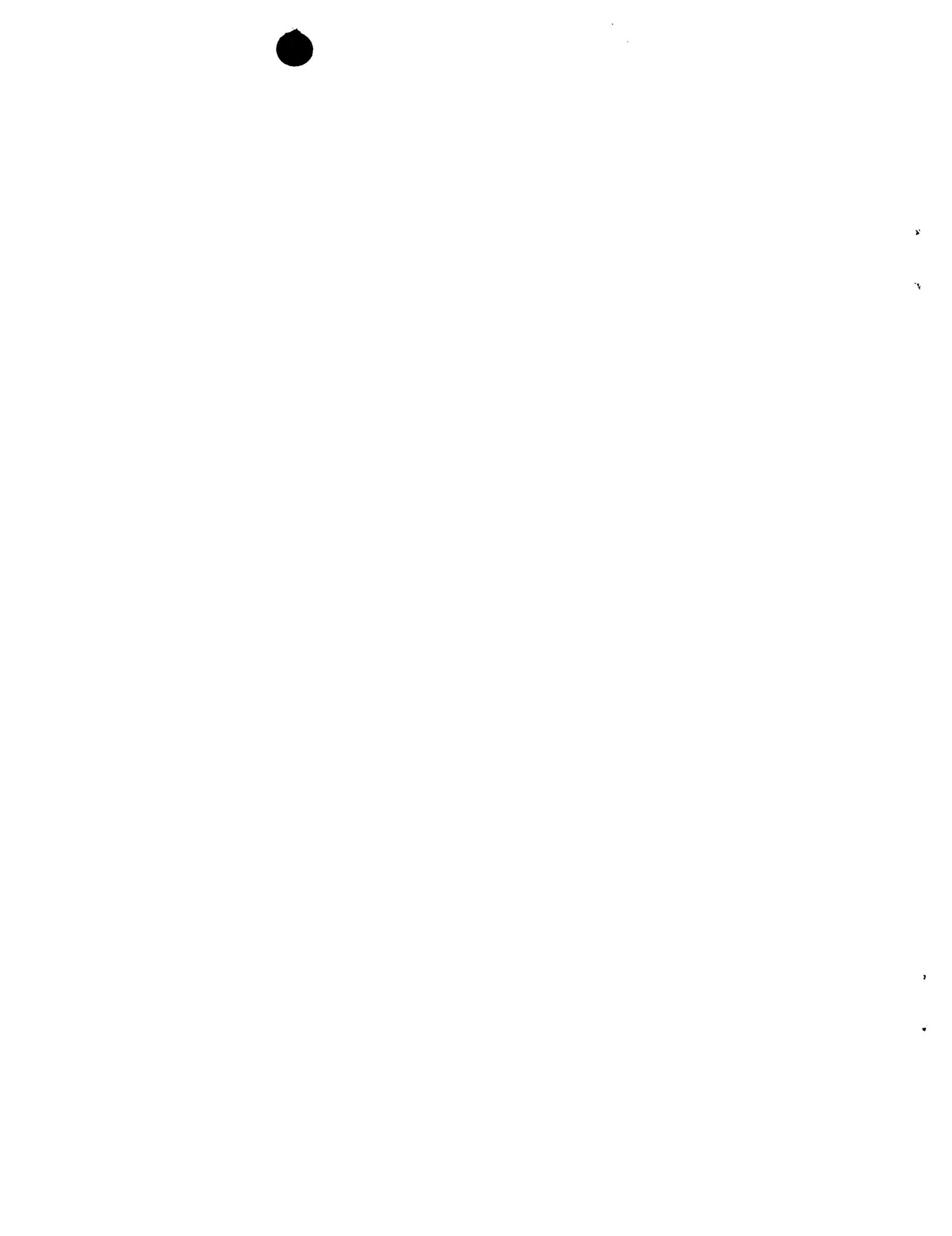


第3図



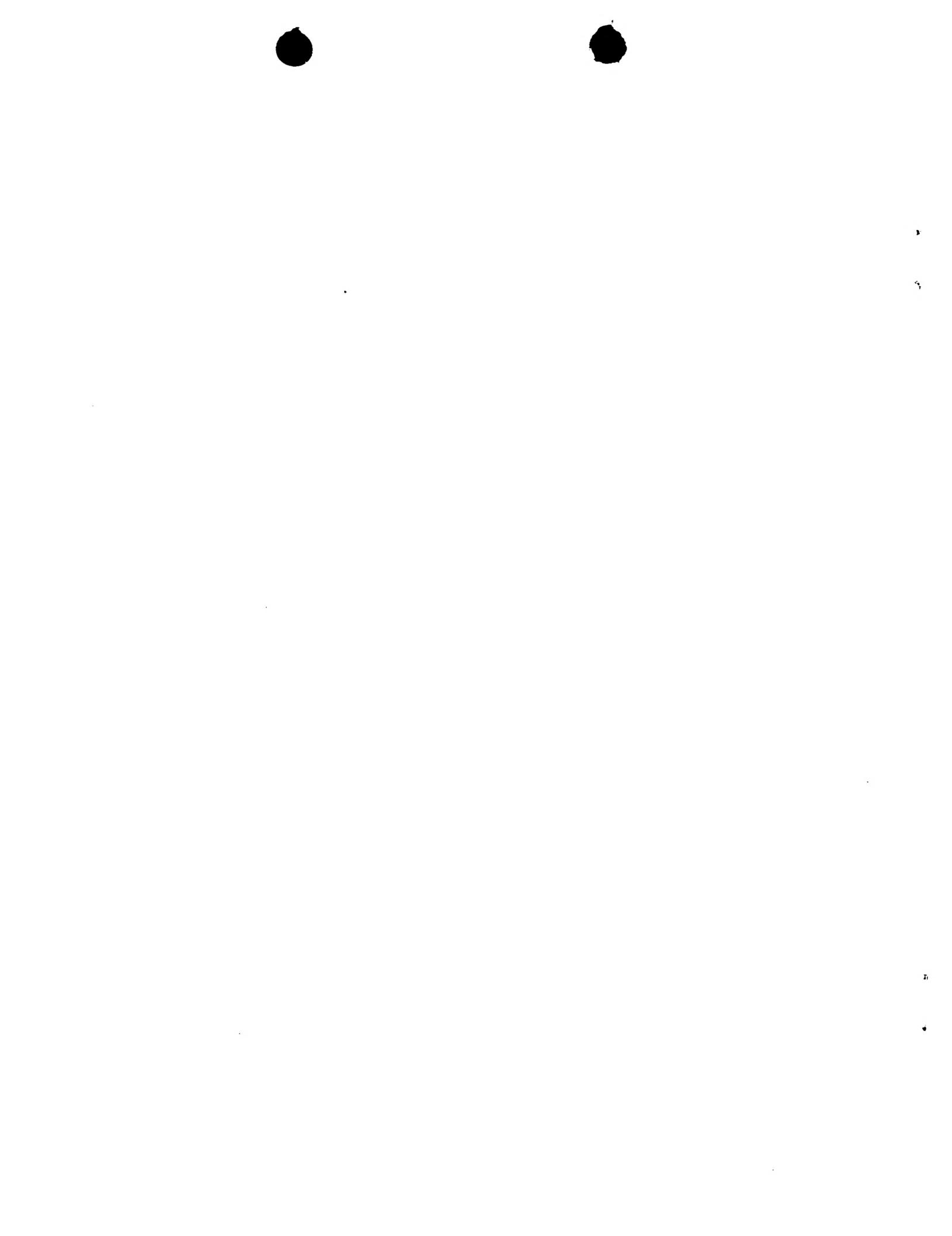
第4図





第5図





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application N .

PCT/JP00/06984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 Int.Cl' C08L81/02, C08L23/00, B32B27/32, B32B27/00, C08J5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 Int.Cl' C08L81/00-81/02, C08L23/00-23/36, B32B27/32, B32B27/00, C08J5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim N .
X	JP, 6-190980, A (Toray Industries, Inc.), 12 July, 1994 (12.07.94), Claims; Par. Nos. [0019], [0020], [0021], [0045]; example (Family: none)	1-3,6-20
X	JP, 5-193061, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 03 August, 1993 (03.08.93), Claims; Par. Nos. [0014], [0020]; example (Family: none)	1-3,6-20
X	JP, 2-178339, A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 11 July, 1990 (11.07.90), Claims; page 4, upper left column; page 4, lower right column; example (Family: none)	4-7,10
X	JP, 2-222452, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 05 September, 1990 (05.09.90), Claims; page 4, upper left column to lower left column; example (Family: none)	1-3,6,7,10
X	US, 5227427, A (Polymplastics Co., Ltd.), 13 July, 1993 (13.07.93), Column 4, line 65 to Column 5, line 45; Column 6, line	1-7,10

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search  
13 December, 2000 (13.12.00)Date of mailing of the international search report  
26 December, 2000 (26.12.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06984

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>44 to Column 10, line 50; Column 9, line 53 to Column 19, line 19 &amp; JP, 4-109930, A Claims; Par. No. [0011]; example</p> <p>JP, 5-339502, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 21 December, 1993 (21.12.93), Claims; Par. Nos. [0039], [0042]; example (Family: none)</p>	1-7,10

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08L 81/02, C08L 23/00, B32B 27/32, B32B 27/00, C08J 5/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08L 81/00-81/02, C08L 23/00-23/36, B32B 27/32, B32B 27/00, C08J 5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 6-190980, A (東レ株式会社) 12. 7月. 1994 (12. 07. 94), 特許請求の範囲, 【0019】 , 【0020】 , 【0021】 , 【0045】 , 実施例, (ファミリーなし)	1-3, 6-20
X	JP, 5-193061, A (旭化成工業株式会社) 3. 8月. 1993 (03. 08. 93), 特許請求の範囲, 【0014】 , 【0020】 , 実施例, (ファミリーなし)	1-3, 6-20
X	JP, 2-178339, A (三井石油化学工業株式会社) 11.	4-7, 10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 13. 12. 00	国際調査報告の発送日 26.12.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 藤本 保 印

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	7月. 1990 (11. 07. 90), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄, 第4頁右下欄, 実施例, (ファミリーなし)	
X	JP, 2-222452, A (大日本インキ化学工業株式会社) 5. 9月. 1990 (05. 09. 90), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄から左下欄, 実施例, (ファミリーなし)	1-3, 6, 7, 10
X	US, 5227427, A (Poltplastics Co., Ltd.) 13. 7月. 1993 (13. 07. 93), 第4欄第 65行-第5欄第45行, 第6欄第44行-第10欄第50行, 第 9欄第53行-第19欄第19行&JP, 4-109930, A, 特許請求の範囲, 【0011】 , 実施例	1-7, 10
X	JP, 5-339502, A (三菱油化株式会社) 21. 12月. 1993 (21. 12. 93), 特許請求の範囲, 【0039】 , 【0042】 , 実施例, (ファミリーなし)	1-7, 10

E P

U S

## 特許協力条約

P C T

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 00039	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/06984	国際出願日 (日.月.年) 06.10.00	優先日 (日.月.年) 12.10.99
出願人(氏名又は名称) 東レ株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
 この国際出願に含まれる書面による配列表  
 この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2.  請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3.  発明の單一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は  出願人が提出したものと承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は  出願人が提出したものと承認する。

第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1ヶ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
第 \_\_\_\_\_ 図とする。  出願人が示したとおりである。

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08L81/02, C08L23/00, B32B27/32, B32B27/00, C08J5/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08L81/00-81/02, C08L23/00-23/36, B32B27/32, B32B27/00, C08J5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 6-190980, A (東レ株式会社) 12. 7月. 1994 (12. 07. 94), 特許請求の範囲, 【0019】, 【0020】, 【0021】, 【0045】実施例, (ファミリーなし)	1-3, 6-20
X	JP, 5-193061, A (旭化成工業株式会社) 3. 8月. 1993 (03. 08. 93), 特許請求の範囲, 【0014】, 【0020】実施例, (ファミリーなし)	1-3, 6-20
X	JP, 2-178339, A (三井石油化学工業株式会社) 11.	4-7, 10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

13. 12. 00

## 国際調査報告の発送日

26.12.00

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

藤本 保

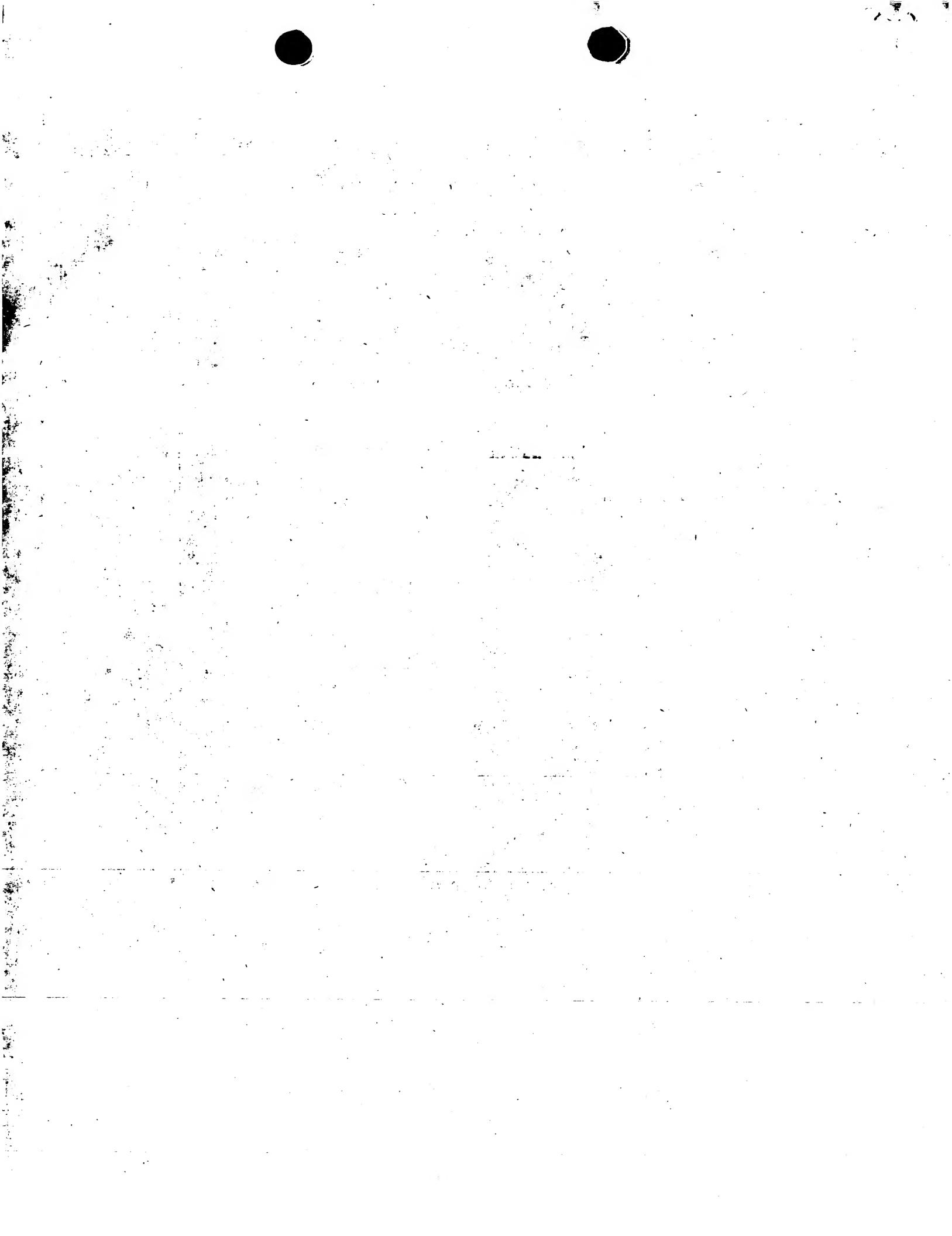
4 J 9842



電話番号 03-3581-1101 内線 3456



C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
	7月. 1990 (11. 07. 90), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄, 第4頁右下欄, 実施例, (ファミリーなし)	
X	JP, 2-222452, A (大日本インキ化学工業株式会社) 5. 9月. 1990 (05. 09. 90), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄から左下欄, 実施例, (ファミリーなし)	1-3, 6, 7, 10
X	US, 5227427, A (Polyplastics Co., Ltd.) 13. 7月. 1993 (13. 07. 93), 第4欄第65行—第5欄第45行, 第6欄第44行—第10欄第50行, 第9欄第53行—第19欄第19行 & JP, 4-109930, A, 特許請求の範囲, 【0011】 , 実施例	1-7, 10
X	JP, 5-339502, A (三菱油化株式会社) 21. 12月. 1993 (21. 12. 93), 特許請求の範囲, 【0039】 , 【0042】 , 実施例, (ファミリーなし)	1-7, 10



## 特許協力条約

PCT

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 28 SEP 2001

WIPO PCT

出願人又は代理人 の審査記号 00039	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/06984	国際出願日 (日.月.年) 06.10.00	優先日 (日.月.年) 12.10.99
国際特許分類 (IPC) Int. C17C08L81/02, C08L23/00, B32B27/32, B32B27/ 00, C08J5/00		
出願人（氏名又は名称） 東レ株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

- この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で 2 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I  国際予備審査報告の基礎
- II  優先権
- III  新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV  発明の單一性の欠如
- V  PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI  ある種の引用文献
- VII  国際出願の不備
- VIII  国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 27.04.01	国際予備審査報告を作成した日 12.09.01
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 藤本 保 電話番号 03-3581-1101 内線 3455
	4 J 9842



## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。PCT規則70.16, 70.17)

出願時の国際出願書類

明細書 第 1-37 ページ、  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、  
出願時に提出されたもの  
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
付の書簡と共に提出されたもの

請求の範囲 第 4, 5, 12-20 項、  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、  
請求の範囲 第 2, 3, 6-11 項、  
出願時に提出されたもの  
PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
31.08.01 付の書簡と共に提出されたもの

図面 第 1-5 ページ/図、  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、  
出願時に提出されたもの  
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
付の書簡と共に提出されたもの

明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、  
出願時に提出されたもの  
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
 PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- この国際出願に含まれる書面による配列表  
 この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出された書面による配列表  
 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
 請求の範囲 第 1 項  
 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5.  この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

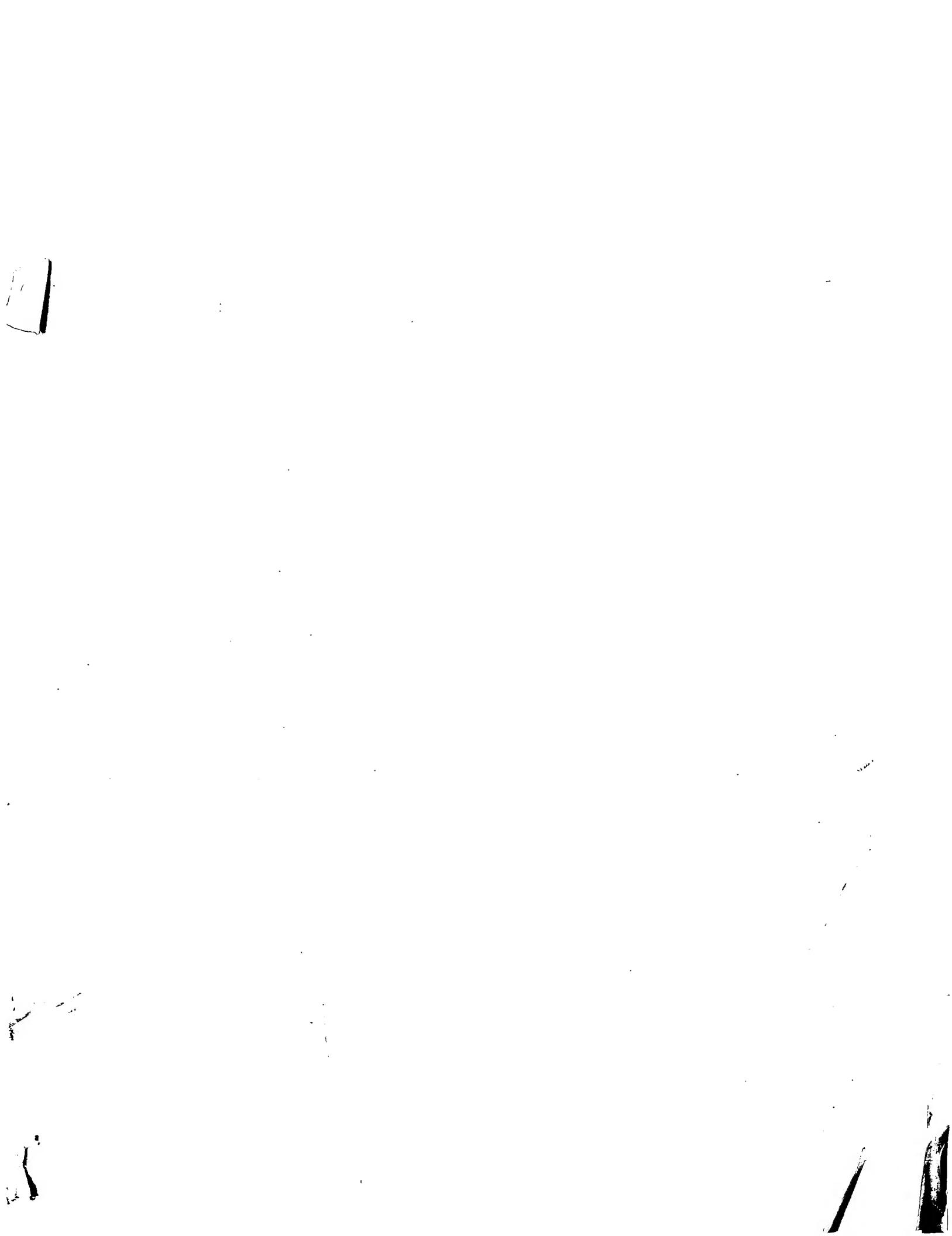


V. 新規性、進歩性又は商業上の利用可能性(1)(2)の審査第12条 (PCT35条(2)) に定めると解釈、その審査付箋  
1. 発明  
新規性 (N)  
請求の範囲 2, 3, 8, 9, 11-20  
有無  
進歩性 (IS)  
請求の範囲 18  
2-17, 19, 20  
有無  
商業上の利用可能性 (IA)  
請求の範囲 2-20  
2-21  
有無  
請求の範囲 339, A (三井石油化学工業株式会社) 11. 7月. 1990 (11. 07. 9  
0), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄, 第4頁右下欄, 実施例) に記載されたVの  
構成性を有する。  
請求の範囲4-7, 10ft, 国際調査報告書に引用された文献3 (JP, 2-178  
339, A (三井石油化学工業株式会社) 11. 7月. 1990 (11. 07. 9  
0), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄, 第4頁右下欄, 実施例) に記載されたVの  
構成性を有する。  
請求の範囲2, 3, 6, 8-16, 19, 20ft, 国際調査報告書に引用された文献2  
(JP, 5-193061, A (旭化成工業株式会社) 3. 8月. 1993 (0  
3. 08. 93), 特許請求の範囲, [0014], [0020], 実施例) に記載されたVの  
構成性を有する。  
請求の範囲7ft, 文献2に記載された構成物が文献7ft, 文献2記載の構成物と無機  
無機物を配合するに付ける当業者には容易である。  
請求の範囲17ft, 文献2に記載された構成物を有する。文献2記載の技術性が文献17ft  
に接着着色用に付けるに付ける当業者には容易である。

## 2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

新規性 (N)	請求の範囲 4-7, 10 2, 3, 8, 9, 11-20 有無
進歩性 (IS)	請求の範囲 18 2-17, 19, 20 有無
商業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲 2-20 2-21 有無

V. 新規性、進歩性又は商業上の利用可能性(1)(2)の審査第12条 (PCT35条(2)) に定めると解釈、その審査付箋



請・求 の 範 囲

1. (削除)

2. (補正後) 実質的に (a) ポリオレフィン樹脂 55～80 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 45～20 容量% からなり、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂がマトリクス相(連続相)、(a) ポリオレフィン樹脂が分散相となる相構造を形成することを特徴とする熱可塑性樹脂構造体。

3. (補正後) (a) ポリオレフィン樹脂と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々 60～75 容量% および 40～25 容量% であることを特徴とする請求の範囲第 2 項記載の熱可塑性樹脂構造体。

4. (a) ポリオレフィン樹脂 15～85 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 85～15 容量% からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる相も (a) ポリオレフィン樹脂からなる相とともに実質的な連続相である相構造を形成することを特徴とする熱可塑性樹脂構造体。

5. (a) ポリオレフィン樹脂 55～95 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 45～5 容量% からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (a) ポリオレフィン樹脂からなる連続相と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる帯状分散相とからなる相構造を形成することを特徴とする熱可塑性樹脂構造体。



6. (補正後) (a) ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／ $\alpha$ -オレフィン共重合体、〔(エチレン及び／又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体〕、〔(エチレン及び／又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル)のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化した共重合体〕から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第2～5項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂構造体。
7. (補正後) (a) 成分のポリオレフィン樹脂及び(b) 成分のポリフェニレンスルフィド樹脂の合計100重量部に対して(c) 無機充填材0.5～200重量部を含有することを特徴とする請求の範囲第2～6項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂構造体。
8. (補正後) 請求の範囲第2～7項いずれか記載の熱可塑性樹脂構造体を加工して得られる薬液またはガスの搬送用あるいは貯蔵用容器。
9. (補正後) 請求の範囲第2～7項いずれか記載の熱可塑性樹脂構造体を加工して得られる薬液またはガスの搬送用あるいは貯蔵用容器の付属部品。
10. (補正後) 射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形の内から選ばれる少なくとも一種の方法で成形された請求の範囲第2～7項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂構造体の成形品。
11. (補正後) 請求の範囲第2～7項いずれか記載の熱可塑性樹脂構造体がバリア層を構成していることを特徴とする積層構造体。
12. バリア層の片面側または両面側に隣接層が構成され、該隣接層を構成する樹脂層がバリア層を構成する熱可塑性樹脂構造体とは異なる熱可塑性樹脂層からなることを特徴とする請求項11に記載の積層構造体。

